



TITLE:

# GalnAsP/InP 長波長半導体レーザの研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

尾江, 邦重

---

CITATION:

尾江, 邦重. GalnAsP/InP 長波長半導体レーザの研究. 京都大学, 1982, 工学博士

ISSUE DATE:

1982-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r4607>

RIGHT:



新 制

工

5 24

京大附図

# GalnAsP/InP長波長半導体 レーザの研究

尾 江 邦 重

昭和56年6月







# GaInAsP/InP 長波長半導体 レーザの研究

尾 江 邦 重







# 目 次

第 1 章 序 論 .....	1
1. 1 長波長帯光伝送 .....	1
1. 2 光伝送における長波長半導体レーザ .....	9
1. 3 GaInAsP 混晶半導体 .....	12
1. 4 本研究の目的と内容梗概 .....	17
第 2 章 結 晶 成 長 .....	21
2. 1 は じ め に .....	21
2. 2 基板の評価 .....	22
2. 3 液相成長の方法 .....	23
2. 3. 1 実 験 装 置 .....	23
2. 3. 2 基板と原材料の準備 .....	24
2. 3. 3 状 態 図 .....	25
2. 3. 4 ステップ・クール法とスーパー・クール法による液相成長 .....	28
2. 4 液相成長の面方位依存性 .....	34
2. 4. 1 序 .....	34
2. 4. 2 実 験 方 法 .....	35
2. 4. 3 結果と考察 .....	35
2. 5 ダブルヘテロ構造の成長 .....	42
2. 6 ま と め .....	48
第 3 章 ダブルヘテロエピタキシャル層の構造 .....	51
3. 1 は じ め に .....	51
3. 2 格 子 変 形 .....	51
3. 2. 1 測 定 方 法 .....	51
3. 2. 2 試料用結晶 .....	54
3. 2. 3 結 果 .....	54



3.3	ミスフィット転位	58
3.4	ま と め	62
第4章	レーザの製作とその特性	64
4.1	はじめに	64
4.2	プロセス技術	65
4.2.1	エッチング	65
4.2.2	SiO <sub>2</sub> スパッタ蒸着	67
4.2.3	Zn 拡 散	71
4.2.4	抵抗性電極形成技術	73
4.2.5	ストライプ化技術	77
4.3	レーザ発振特性	88
4.4	プレーナ・ストライプ・レーザ特性のストライプ幅依存性	93
4.4.1	序	93
4.4.2	ダイオード製作	93
4.4.3	特 性	94
4.4.4	考 察	103
4.5	InP 拡散マスクによるプレーナ・ストライプ・レーザ	105
4.5.1	序	105
4.5.2	ダイオード製作	106
4.5.3	特 性	106
4.6	GaInAsP/InP レーザを用いた光伝送実験	112
4.7	ま と め	115
第5章	結 論	119
謝 辞		121
付 録		122
研究発表リスト		124

# 第1章 序 論

1962年にGaAsで半導体レーザが実現して以来<sup>1~3)</sup>，多くの研究が積み重ねられ，半導体レーザは著しい進歩をとげてきた。特に，GaAsとAlGaAsの格子定数のほぼ等しい半導体の組み合わせによるGaAs/AlGaAsダブルヘテロ（double hetero, DH, 二重異種）構造の採用により，室温連続発振が可能となった結果<sup>4, 5)</sup>，半導体レーザは，光伝送用光源として本命視され，種々の高性能化や長寿命化が進んで，ほぼ実用に供せられるようになってきている。

これに対し，1976年の極低損失光ファイバの開発により<sup>6)</sup>，従来研究されてきたGaAs/AlGaAsヘテロ構造による $0.85\mu\text{m}$ 帯の光源よりも，より長波長の $1\mu\text{m}$ 帯の光源が，光ファイバの損失，分散の双方の点から有利なことが明らかとなってきた。特に， $1.3\mu\text{m}$ 前後の波長のレーザは，石英のシングルモードファイバ（single-mode fiber, 単一姿態ファイバ）の全分散（材料分散と構造分散の和）が，この波長付近ではほぼ零となるために，長距離大容量光伝送システムの光源として最適なものであり，特に重要であると考えられている<sup>7)</sup>。

本論文は，この $1\mu\text{m}$ 帯の長波長用の半導体レーザ材料として，最も有望であると考えられるGaInAsP/InPダブルヘテロ構造ダイオードを取り上げ，その結晶成長，ダブルヘテロ構造での格子変形やミスフィット（misfit, 格子不整）転位の様子，半導体レーザの製作方法とその特性について，著者の研究結果をまとめたものである。

## 1.1 長波長帯光伝送

光伝送には，空間伝送，ビームガイド（beam guide）伝送，光ファイバ伝送の3つの方式があった。このうち，空間伝送は一部の特殊な用途に用いられているにすぎず，またビームガイド伝送は，光ファイバが出現するに及んで姿を消してしまった。このことは，光ファイバ伝送方式が，それ以前の金属の導電性を利用した有線伝送方式に比べて，次に示すような利点を持っているからである<sup>8)</sup>。

- (a) 低損失伝送路であるため，10 km以上の中継間隔が期待できる。
- (b) ファイバ構造の設計により広帯域性が実現できるため，大容量伝送が可能である。
- (c) 漏話がないため，秘話性が高く，また心線数の多いケーブルを漏話の制限なく作ることができる。



- (d) 電磁誘導の影響を受けないので、送電線のような大電流が近くに流れている場所でも使用できる。
- (e) 細径である（1本当り直径  $100\mu\text{m}$  程度で、プラスチック保護層を含めても直径  $1\text{mm}$  以下）ため、ケーブル断面積あたりの情報伝送量が飛躍的に向上する。
- (f) 軽量であるためケーブル布設が容易になる。
- (g) 銅資源の枯渇が心配されているとき、資源豊富なガラス材料でできる光ファイバは安価なケーブルを提供できる可能性がある。

これらの光ファイバ伝送方式の特徴の中で、伝送に使用される光の波長が影響を与えるのは、(a)と(b)であり、本研究の対象とする  $1\mu\text{m}$  帯の波長領域を使用することにより、その利点を一層引き出すことができる。これは、伝送路として使用するガラス・ファイバの特性に依るものであり、これについて次に詳しく述べる。

光伝送用ファイバは、多数のモードを同時に伝送する多重モード・ファイバと、基本モードだけを伝送する単一モード・ファイバに分けられ、さらに多重モード・ファイバには、屈折率がコア（core）とクラッド（clad）間の境界でステップ状に変化するステップ・インデックス（step index, 階段屈折率）型ファイバと、屈折率がなだらかに変化するグレーデッド・インデックス（graded index）型とがある。それらの構造と、その中を伝搬する光の様子を図1-1に示す。光が伝搬するのは、中心部の屈折率の大きなコア部であり、光ファイバの低損失化のためには、コア部の合成法が決め手となる。低損失の光ファイバは、内付けCVD（chemical vapor deposition）法により、 $\text{SiO}_2$  を基本として、屈折率制御のために  $\text{GeO}_2$  ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  を添加することにより製造している。

光ファイバの損失要因は多くあるが、吸収損失と散乱損失に大別される。短波長側では電子遷移による吸収損失と波長の4乗に逆比例するレーリ（Raleigh）散乱、長波長側では  $\text{SiO}_2$  の基本振動による吸収損失が基本的なものであり、これに不純物による吸収と構造不完全による散乱が加わっている。初期の光ファイバには、遷移金属や水が多く含まれており、低損失のものを得るのは困難であったが、最近の高純度化技術の進歩により、これらの不純物の含有量は非常に減ってきており（遷移金属は  $1\text{ppb}$  , OH基は  $30\text{ppb}$  程度）, 図1-2に示すような非常に低損失なファイバが得られるようになっている<sup>6,9)</sup>。OH基の基本振動吸収は波長  $2.7\mu\text{m}$  にあり、その2次および3次高調波が  $1.38\mu\text{m}$  ,  $0.95\mu\text{m}$  に存在して、図1-2の例にもOH基による吸収が現われているが、これらの吸収は今後さらに減少するであろう。高純度化の達成された最も損失の少ないファイバでは  $1.55\mu\text{m}$  に最少値があり、その伝送損失は  $0.2\text{dB/km}$  に達している。したが

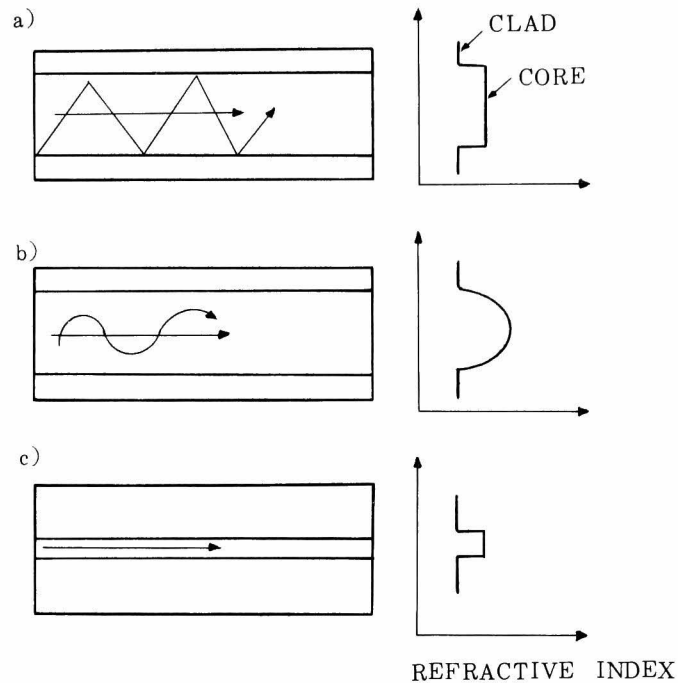


Fig. 1 - 1 Schematic view of light propagation in various type fibers.

- (a) step index multi-mode fiber
- (b) graded index multi-mode fiber
- (c) single-mode fiber

図 1 - 1 各種光ファイバ内の光伝搬の様子

- a) 階段屈折率型多重モード・ファイバの場合
- b) グレーデッド・インデックス型多重モード ファイバの場合
- c) 単一モード・ファイバの場合

って、光をより遠くへ送るという目的だけのためには、 $1.55\mu\text{m}$ 帯が適していると言える。いずれにしても $1.3\mu\text{m}$ と $1.6\mu\text{m}$ 付近では $0.5\text{ dB/km}$ 程度の低損失が得られており、従来研究されてきた $0.8\mu\text{m}$ 帯よりも長距離伝送の点で圧倒的に有利なことがわかる。

以上説明した伝送損失については、石英系の材料を使う限りは、ファイバ構造による差はない。しかし、伝送帯域は、各構造で大きく異なっている<sup>10)</sup>。伝送帯域を制限する要因には次の3つがある。

- (1) 材料の屈折率分散
- (2) 構造分散
- (3) モード分散



伝送距離  $L$  を信号が伝搬する時間  $\tau$  を群遅延時間といい，次の関係がある。

$$\tau = \frac{L}{v_g} \quad (1-1)$$

上記のさまざまな原因により  $\tau$  に広がりが生じるが，屈折率分散，構造分散，モード分散による広がりをそれぞれ， $\Delta\tau_1$ ， $\Delta\tau_2$ ， $\Delta\tau_3$  とすれば全群遅延時間の広がり  $\Delta\tau$  はおよそ次のよう

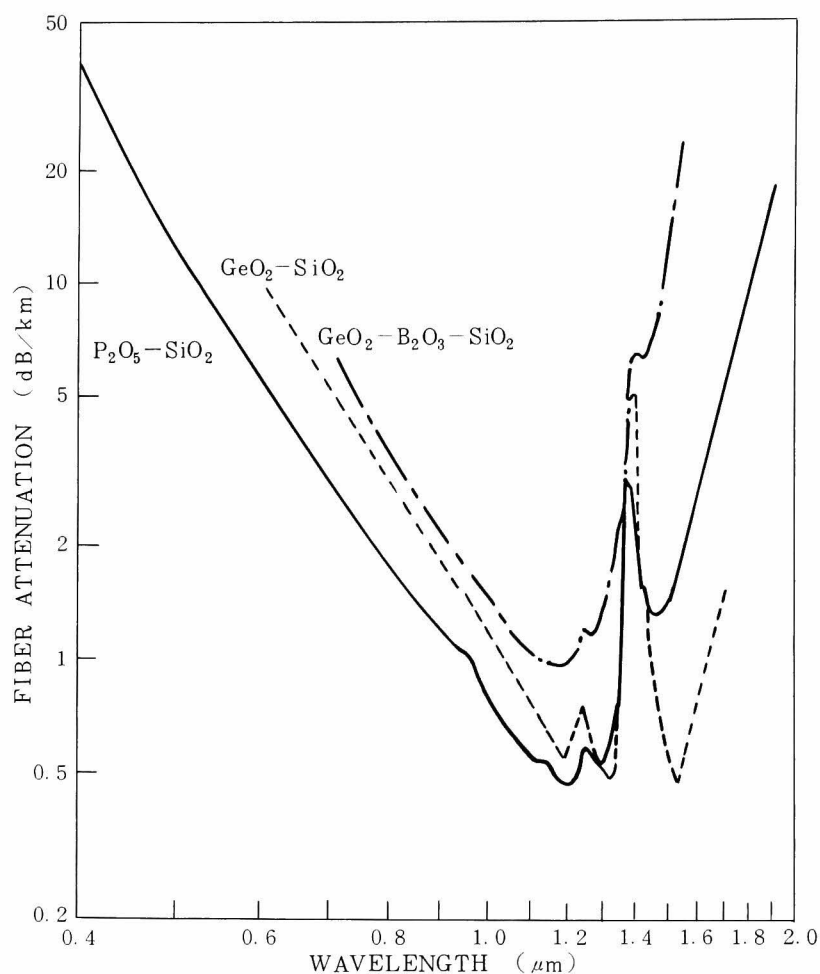


Fig. 1-2 Loss characteristics of glass fibers

図 1-2 グラス・ファイバの損失特性

に表わされる。

$$\Delta\tau = \Delta\tau_1 + \Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 \quad (1-2)$$

多重モード・ファイバでは，モード間の群遅延差に起因する  $\Delta\tau_3$  が一般に大きくて

$$\Delta\tau_3 \gg \Delta\tau_1 > \Delta\tau_2 \quad (1-3)$$

となっている。単一モード・ファイバではモード分散はなく， $\Delta\tau_1$ ， $\Delta\tau_2$  の 2 つが存在する。フ

ファイバの帯域幅  $B$  と  $\Delta\tau$  との間には

$$B = \frac{A}{|\Delta\tau|} \quad (1-4)$$

の関係がある。ここで、 $A$  は群遅延の広がり と帯域幅を関係づける 1 に近い定数である。したがって多重モード・ファイバと単一モード・ファイバとを比べると  $\Delta\tau$  の値の小さい単一モード・ファイバの方が広帯域となることがわかる。

まず屈折率分散の影響について考えてみる。ファイバ内で光は主としてコア内に閉じ込められて伝送されるので、コアの屈折率の波長分散に起因して群遅延時間に広がりが生じる。この値  $\Delta\tau_1$  と、ファイバ内の光の中心波長  $\lambda$  及びその光の波長幅  $\Delta\lambda$  との間には次の関係がある。

$$\Delta\tau_1 = -L \cdot \lambda \left( -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \right) \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \quad (1-5)$$

ここで  $c$  は光速、 $-\left(\frac{\lambda}{c}\right) \frac{d^2 n}{d\lambda^2}$  は単位波長幅、単位伝送距離あたりの群遅延時間のひろがりである。 $\frac{d^2 n}{d\lambda^2}$  が正の範囲では  $\Delta\lambda$  だけ長波長の光は進む方向に広がることになる。 $\left(\frac{\lambda}{c}\right) \times \left(\frac{d^2 n}{d\lambda^2}\right)$  を屈折率分散と定義するが、その波長依存性はファイバに用いる材料によって異なる。

図 1-3 に極低損失のファイバが得られる石英ガラスの場合の例を示す<sup>11)</sup>。この屈折率分散は、波長  $1.27 \mu\text{m}$  で零となっていることがわかる。

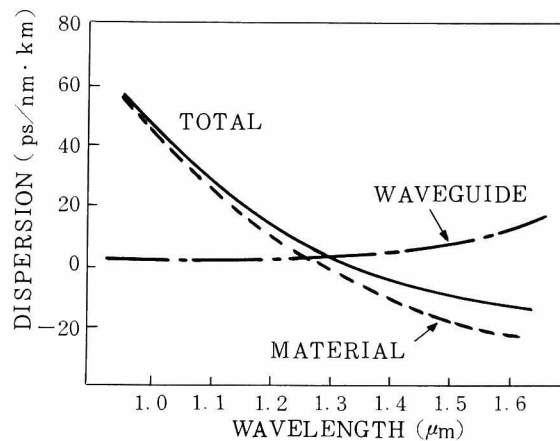


Fig. 1-3 Dispersion characteristics of refractive index in silica fiber and waveguide and total dispersions for a single mode fiber with a fused silica core.

図 1-3 石英単一モード・ファイバの材料（屈折率）分散，構造分散，および全分散

さて、伝送される光の相対的な波長の幅  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$  は、

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta \lambda_s}{\lambda} + \frac{B}{f} \quad (1-6)$$

で与えられる。ここで、 $f$  は波長  $\lambda$  に対応する光の中心周波数、 $\Delta \lambda_s$ 、 $B$  はそれぞれ、光源の波長幅と変調周波数帯域幅とである。ここで光源の波長幅  $\Delta \lambda$  が大きい場合と小さい場合に分けて考える。まず、光源として多数の縦モードで発振するレーザや、発光ダイオードなどの

$$\frac{\Delta \lambda_s}{\lambda} \gg \frac{B}{f}$$

のときは、 $B$  は主に  $\Delta \lambda$  により決まり、(1-4)、(1-5)、(1-6) 式により

$$B = \frac{A}{L} \left( \frac{\lambda}{c} \left| \frac{d^2 n}{d \lambda^2} \right| \Delta \lambda_s \right)^{-1} \quad (1-7)$$

となる。一方、モード制御されたレーザを光源とするような  $\Delta \lambda_s$  が小さい場合は、

$$B = \sqrt{\frac{A}{L} \left( \frac{\lambda}{f} \left| \frac{d^2 n}{d \lambda^2} \right| \right)^{-1}} \quad (1-8)$$

となる。

一方、光ファイバの構造分散による伝送帯域  $B^{(q)}$  は次式により与えられる。

$$B^{(q)} \simeq A \left( \frac{L}{c} \Delta n \left| \frac{V d^2 (V b)}{d V^2} \right| \left( \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{B}{f} \right) \right) \quad (1-9)$$

ここで  $\Delta n$  はコアとクラッドの屈折率差、 $b$  は  $b = 1 - a^2 (k^2 n_1^2 - \beta^2) V^2$ 、 $a$  はコア半径、 $n_1$  はコアの屈折率、 $\beta$  は伝搬定数、 $V$  は規格化周波数である。一般に、構造分散の影響は屈折率分散のそれに比べ、1桁程度少ないが、波長が  $1.25 \mu\text{m}$  付近になると、屈折率分散が小さくなり、構造分散と同程度になってきて、その影響を無視できなくなる。図 1-3 に石英ガラスをコアとした単一モードファイバの分散特性についての計算結果も示してあるが<sup>7)</sup>、構造分散と屈折率分散の和が零となる波長が  $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$  付近に存在し、そこで完全に分散がなくなっているのがわかる。

次にモード分散の効果について考える。多重モード・ファイバは各モード間の群速度の差により光パルスの幅が増大する。ファイバ内でのモード間結合を無視して、基本モードの群速度を  $v_{g0}$ 、最大モード数  $N$  のモードのそれを  $v_{gN}$  とする。このモード間での群速度の差による群遅延時間  $\Delta \tau_3$  は伝送距離  $L$  の時に



$$\Delta\tau_3 = L \left( \frac{1}{v_{gO}} - \frac{1}{v_{gN}} \right) \quad (1-10)$$

となり，この時の伝送帯域  $B$  は式 (1-4) から

$$B = \frac{1}{L} \frac{A}{\left| \frac{1}{v_{gO}} - \frac{1}{v_{gN}} \right|} \quad (1-11)$$

となる。

多重モード・ファイバには，ステップ・インデックス型とグレーデッド・インデックス型があるが，ステップ・インデックス型では，モード間での群速度の差が非常に大きく，伝送帯域は光源の波長を長波長側に変化させても影響されない。グレーデッド・インデックス型ファイバの屈折率分布は一般的に次の式で表わされる。

$$n(r) = \begin{cases} n_1 \left[ 1 - 2\Delta \left( \frac{r}{a} \right)^\alpha \right]^{\frac{1}{2}} & 0 < r < a \\ n_1 \left[ 1 - 2\Delta \right]^{\frac{1}{2}} & a < r \\ \Delta = (n_1^2 - n_2^2) / 2n_1^2 & \end{cases} \quad (1-12)$$

ここで  $\alpha$  は屈折率分布形状を表わす実数のパラメータ， $n_1$  はコア中心の屈折率， $n_2$  はクラッドの屈折率， $a$  はコア半径， $r$  はコア中心からの距離を示す。このファイバの伝送帯域は，式 (1-12) の  $\alpha$  の値によっており，屈折率分散が波長によって変化するために，最適の  $\alpha$  の値は，使用する波長によって異なってくる。 $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$  に対しては， $\alpha \approx 1.8 \sim 1.9$  で伝送帯域は最大となり， $\lambda = 0.85 \mu\text{m}$  に対しては， $\alpha \approx 2.0 \sim 2.1$  で最大となる。そして，このように最適化されたグレーデッドインデックス型ファイバでは，モード分散は充分小さくなり，屈折率分散の影響がきいてくると考えられる。

以上の考察をふまえて，光ファイバ伝送路を考えてみる。まず，単一モード・ファイバの伝送帯域を考えると，その屈折率分散により制限される帯域は，式 (1-7)，(1-8) から  $\lambda = 1.27 \mu\text{m}$  付近が有利であり，構造分散を加えた全分散から考えると，図 1-3 より  $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$  付近で伝送帯域が最大となることがわかる。そして，この  $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$  付近では，ファイバの損失も  $0.5 \text{ dB/km}$  程度の低損失が得られており，長距離大容量伝送用光源として， $1.3 \mu\text{m}$  発振のレーザが最適であることがわかる。

グレーデッド・インデックス型ファイバは，単一モードファイバと比較して，接続，光源との結合も容易で取扱いやすいと考えられ，ステップ型ファイバと比較して広帯域な特性を持っている。図 1-4 は， $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$  において  $\alpha$  の最適化を行った帯域  $1,200 \text{ MHz} \cdot \text{km}$  の A 形ファイバと  $\lambda = 0.85 \mu\text{m}$  において最適化を行った帯域  $1,200 \text{ MHz} \cdot \text{km}$  の B 形ファイバを用いて伝送を行う時

の、信号のビット・レートに対する中継間隔の計算値を示してある<sup>12)</sup>。損失は $\lambda = 0.85 \mu\text{m}$ で  $2.5 \text{ dB/km}$ ， $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$  で  $0.6 \text{ dB/km}$ の値を仮定している。図 1-5 は、レーザ光源の波長を変えた場合の中継間隔の計算値を示す<sup>12)</sup>。100 Mbit/s 以下のビット・レートでは主にファイバ損失によって中継間隔が制限されているが、400 Mbit/s 伝送では、モード分散や屈折率分散による帯域制限の影響がある。図 1-4 や図 1-5 から明らかなように、多重モード・ファイバを用いても、長距離大容量伝送用光源として、 $1.3 \mu\text{m}$  発振のレーザが最適であることがわかる。

また、海底ケーブルのような長距離伝送を第 1 の目的とした場合は、最低損失が得られる  $1.55$

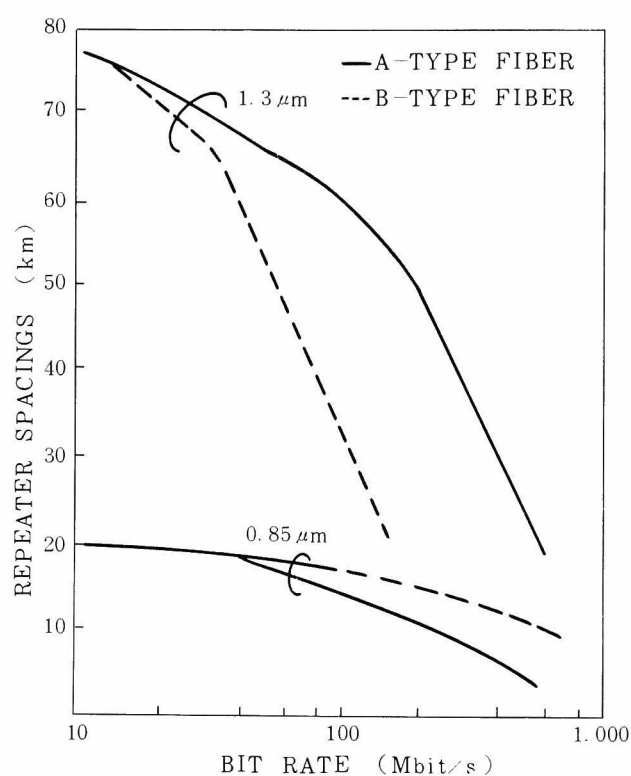


Fig. 1-4 Repeater spacings as functions of signal bit rate with A-type fiber and B-type fiber.

図 1-4 ビット・レートに対する中継間隔の計算値

$\mu\text{m}$  のレーザが有利であるといえる。以上取りまとめて、表 1-1 に示す。

表 1-1 光ファイバ伝送システムの適用領域

Table 1-1 Applications of optical fiber transmission systems

1.3 $\mu\text{m}$	SINGLE-MODE FIBER.....	LARGE-CAPACITY
	GRADED-INDEX MULTI-MODE FIBER ...	LONG-HAUL AND LARGE CAPACITY
1.5 $\mu\text{m}$	SINGLE-MODE FIBER.....	LONG-HAUL
	GRADED-INDEX MULTI-MODE FIBER...	LONG-HAUL

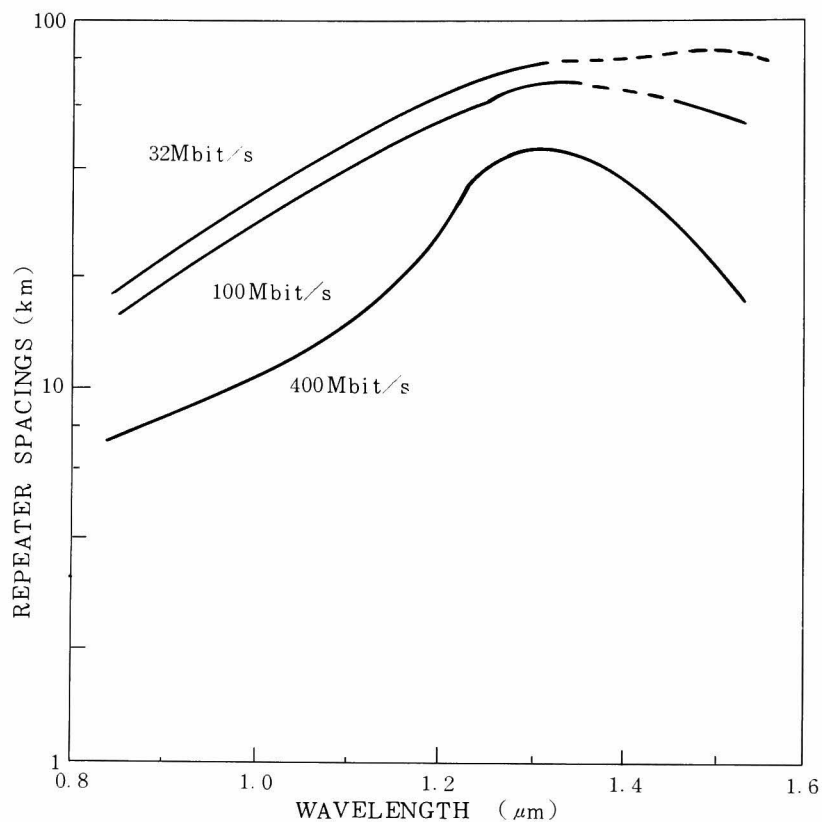


Fig. 1-5 Repeater spacings as functions of signal wavelength for 32-, 100-, and 400-Mbit/s signal.

図 1-5 波長対中継間隔の計算値

## 1.2 光伝送における長波長半導体レーザ

半導体レーザは、その開発の初期から多くの材料について試みられ、その波長域も広範囲に渡っていた。しかし、これらは物性的な興味の上になされたものであり、その発振特性も極低温で

のみ可能であって、実用的な研究とは距離を置いていた。半導体レーザが実用的な見地から興味を集めるようになったのは、GaAs/AlGaAsのダブルヘテロ構造のダイオードで室温連続発振が実現されてからである<sup>4, 5)</sup>。この実現において、GaAsとAlGaAsという格子定数のほぼ等しい半導体の組み合わせが存在したことが大きな力となった。つまり、ヘテロ接合を作る場合にGaAsとGaAsPのような格子定数がかなり異なる材料の組み合わせの場合には、接合の界面に格子欠陥ができて、注入されたキャリアを吸収してしまい、光が有効に生じないので、レーザ発振は起こらない。これに対して、GaAsとAlGaAsのように格子定数がほぼ等しい材料の組み合わせの場合には、その接合面がミクロ的にも非常にきれいで理想的なものができ、キャリアの閉じ込めや光の閉じ込めができて、レーザ動作のしきい値電流が大幅に下り、室温連続発振が可能となった。

ほぼ、ときを同じくして、米国のコーニング社のKapronらが20 dB/kmの低損失ファイバを実現し、光ファイバを伝送媒体として具体的に考える時代が始まった。半導体レーザは、小型で構造が簡単であり、直接変調が容易に行えるという利点がある。そのため、光ファイバ伝送方式の光源として、ガスレーザや固体レーザに比べて優位であり、その室温連続発振実現により、光源として本命視されるようになった。GaAs/AlGaAs半導体レーザの発振波長である0.85  $\mu\text{m}$ あたりは、当時の低損失ファイバの光の透過領域である「窓」の部分にあたっており、また、この波長の光に対しては、Siのアバランシェ・ホトダイオード(avalanche photodiode, APD)という理想に近い検知器も備わっていた。従って、このGaAs/AlGaAsレーザは光伝送用光源として理想的なものとみなされ、大部分の半導体レーザの研究が、このGaAs/AlGaAsレーザに集中していったのは、当然と言える状況であった。当時のGaAs/AlGaAsレーザは、連続発振を行うと100時間以下、多くは数時間以下で劣化し、信頼性に欠けたが、この速い劣化の原因を究明するために、精力的な研究が行われていった。

こうした研究の動きとは別に、半導体レーザの発振波長領域を広げる試みもなされていた。1  $\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザの研究は、1972年に、通研の杉山らがGaAsSb/AlGaAsSbダブルヘテロ構造ダイオードの室温パルス発振を報告したのが最初である<sup>14)</sup>。しかし、当時は、GaAs/AlGaAsレーザの初歩的な寿命の問題の解決のメドさえたたない状況であり、また光ファイバの損失の機構についても模索の段階でもあったことから、光ファイバ伝送の実現性を確信できる状況ではなかった。まして、長波長帯が分散、損失の点から有利なことを指摘する声はなく、この長波長レーザの発振はさしたる注目も集めなかった。しかし、物理的興味から1  $\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザは研究が続けられ、その後、1.06  $\mu\text{m}$ 前後に、0.8  $\mu\text{m}$ 帯よりも低損失の窓があるという実



験報告<sup>15)</sup>もあって、いくつかの材料について  $1\ \mu\text{m}$  帯での発振の報告がされた。RCAの研究者達は、気相成長で長波長帯光源を作る研究を精力的に続けているが、彼らは1974年、GaAsに 그레이ディング (grading) 層の InGaAs を成長させ、格子不整合の影響を緩和した基板上に InGaAs のホモ・ジャンクション (homo-junction) の pn 接合を作り、このダイオードで室温パルス発振を実現した<sup>16)</sup>。その後、同じく InGaAs の 그레이ディング層を成長させた基板上に、基板や活性層と格子整合する InGaP 閉じ込め層を使った DH 構造を製作し、発振しきい値の低減化を計っていった<sup>17)</sup>。また、彼らは、InGaAs の発光ダイオードで寿命試験を行い、その結果から長波長の光源ほどその発光した光子 (photon) のエネルギーが小さくするために長寿命になると報告した<sup>18)</sup>。この発表は、GaAs/AlGaAs レーザだけに向けられていた当時の研究の興味を、長波長帯光源に少し引きつける役割を果たした。

このように日本及び米国での研究動向とは別に、ソ連では独自に長波長レーザの研究がなされていた。レベレフ (Lebedev) 研究所の Eliseev らのグループは、1974年に GaInAsP/InP ダブルヘテロ構造ダイオードの 77 K でのレーザ発振を観測し<sup>19)</sup>、さらに、1975年には室温パルス発振を確認した<sup>20)</sup>。これらは、この GaInAsP/InP レーザの持つ優れた性質のために、この長波長レーザが今日まで実用化に向けて広く研究されてきた重要な第一歩となるべきものであった。しかし、ソ連以外の国にはあまり知られなかったことや、当時まだ長波長帯レーザの重要性がほとんど認識されていなかったことなどから、この GaInAsP/InP レーザが脚光を浴びるには、マサチューセッツ工科大学 (MIT) の Hsieh の発表まで待たねばならなかった。

長波長レーザの室温連続発振は、1976年ベル (Bell) 研究所の Pollack らにより、GaAsSb/AlGaAsSb レーザで最初に実現された<sup>21)</sup>。これは、GaAs 基板の上に GaAsSb の 그레이ディング層を成長させ、格子不整合の影響を緩和して、連続発振に成功したものである。引き続いて Hsieh は、GaInAsP/InP レーザのパルス発振<sup>22)</sup>と室温連続発振<sup>23)</sup>を報告した。また、RCA で研究が続けられてきた GaInAs/GaInP レーザも、1976年に室温連続発振に成功した<sup>24)</sup>。

これらの長波長半導体レーザの研究の進展と相前後して光ファイバの研究も大きく前進した。1975年には、石英ファイバの分散特性が測定され、石英の分散が  $1.27\ \mu\text{m}$  で零となることが示され<sup>11)</sup>、高速大容量伝送の点から長波長帯の有利さが指摘された。そして、1976年、含まれる OH 基の減少によって極低損失光ファイバが開発される<sup>6)</sup>に及んで、 $1.2 \sim 1.3\ \mu\text{m}$  長波長帯での光伝送の優位性は決定的なものとなり、同波長帯用の半導体レーザの開発が要請された。

それまでに報告されていた GaAsSb/AlGaAsSb, GaInAs/GaInP, GaInAsP/InP レーザは、すべて  $1.0 \sim 1.1\ \mu\text{m}$  帯での発振であったが、極低損失ファイバの開発により、より

長波長の発振が可能である Ga In As P / In P レーザの研究が加速され、1977 年、著者らにより、 $1.3\ \mu\text{m}$  の室温連続発振が実現した<sup>25)</sup>。そして、このレーザを用いた単一モードファイバや多重モードファイバでの伝送実験も行われ<sup>26, 27)</sup>、長波長帯光伝送の高速大容量、長距離伝送という利点の実証されるに及んで、光伝送波長領域の  $0.85\ \mu\text{m}$  帯から  $1.3\ \mu\text{m}$  帯への移動が促進された。

また、Hsieh らは Ga In As P / In P レーザの寿命が、基板の質の悪さにもかかわらず、1,000 時間以上あることを示し、Ga As / Al Ga As レーザよりも長寿命となる可能性を報告したことも Ga In As P / In P レーザの研究を一層加速する役割を果たした。

現在、Ga As / Al Ga As レーザの研究は、大きく前進し、さまざまな構造のレーザが考え出され、単一モード発振を得るのは容易な状況になっている。また、信頼性の点でも、劣化要因の解明やそれらの対策がされた結果、1 万時間の寿命を保証することも可能となっており、高温加速劣化試験によって 10 万時間以上の寿命が予想されるようになってきた<sup>29, 30)</sup>。そして、実際に光伝送用光源として、公衆電気通信回線の現場試験にも使用され、実用化は目前にきている。これに対して、Ga In As P / In P レーザも長距離大容量伝送用光源として、研究開発が活発に行われ、その進歩は速く、この長波長レーザのレベルも Ga As / Al Ga As レーザに急激に近づいていると言える。

### 1.3 Ga In As P 混晶半導体

化合物半導体を光デバイスに応用する時に考慮しなければならない重要なパラメータは禁制帯幅と格子定数である。これらの定数は、2 元系の III - V 族化合物半導体では、その材料の持つ固有の性質として決まっている。この 2 元系化合物のうち、バルク単結晶として容易に製造できるのは、III 族 A の元素である Al, Ga, In と V 族 A の元素である P, As, Sb の組合せによる 9 種類の化合物である。図 1 - 6 に、これらの化合物半導体の禁制帯幅と格子定数の関係を示すが、重い元素の化合物ほど禁制帯幅が小さく、格子定数が大きくなる傾向がある。これらの化合物の禁制帯幅は、室温で  $0.17\ \text{eV}$  (In Sb) から  $2.45\ \text{eV}$  (Al P) まで広がっているが、不連続な値しか得られず、任意の禁制帯幅の結晶を得るには、後に述べる 3 元や 4 元の混晶によらなければならない。

これらの 2 種類の 2 元系化合物を混ぜ合わせた 3 元系混晶の禁制帯幅や格子定数は、その構成要素である 2 元系化合物のそれらの間の任意の値を、その混晶比を変えることによりとることができる。考えられる 18 種類の 3 元系混晶のうち、比較的良好に知られている 8 種類の混晶の波長領域

を図 1 - 7 に示す。この図より、特定の波長の光源を得るためには、いくつかの候補があるのがわかるが、実際に材料を選ぶにあたっては、製造が容易か、化学的安定性は良いか、エネルギー・バンド構造は適切か、格子定数はどうか等の他の性質が大きく影響してくる。半導体レーザを考える場合、活性層と格子整合した閉じ込め層の存在が不可欠なので、格子定数の選択が最も重要な要素となっている。AlGaAs のように Al と Ga の比を変化させても GaAs に格子整合したまま禁制帯幅が変化するものは例外で、他の系では組成比によって格子定数が変化するため、3 元 - 2 元系の組み合わせで格子整合がとれるのは、表 1 - 2 に示すように 3 元系混晶の特殊な組成に対してだけである。これに対して 3 元 - 3 元系の組み合わせを考えると、表 1 - 3 に示すように広い波長領域にわたったいろいろな例が考えられる。これらの例では、活性層と閉じ込め層の格子

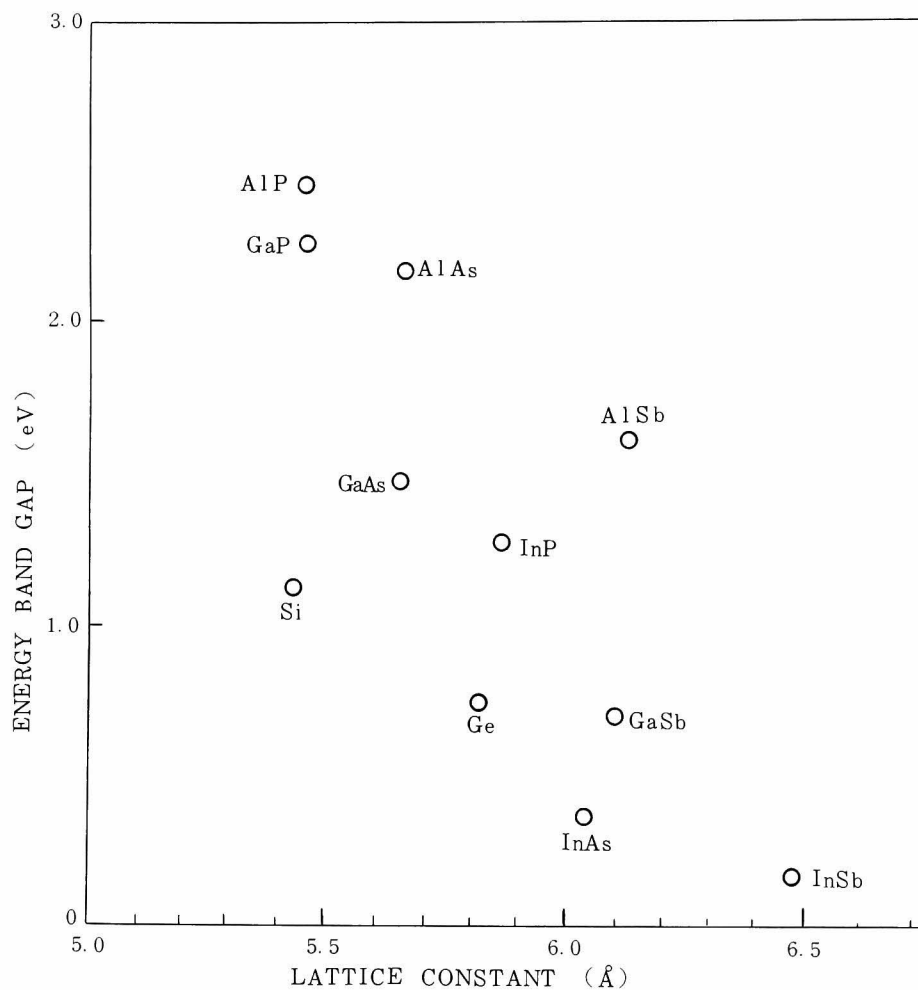


Fig. 1 - 6 Relation between lattice constant and energy bandgap in III-V compound semiconductor crystals.

図 1 - 6 III - V 族化合物半導体の格子定数と禁制帯幅の関係

整合は取れているが、活性層と基板とは格子定数が異なるため、基板上に少しずつ格子定数が活性層に近づくようなグレーディング層を成長させる必要があり、成長条件が複雑となる。また連続して3層の3元のエピタキシャル層の組成を制御する必要性やヘテロ界面での禁制帯幅や屈折率の変化の度合いが材料の選択によって固定され、可変でないという欠点を持つ。

これらの欠点は、適当な4元系混晶を使用することにより改善される。つまり、4元系混晶は3元系のもよりも自由度が1つ増えているために、禁制帯幅と格子定数を独立に制御することができる。最初に報告された4元系は、GaAsP基板上に成長させたGaAlAsPであり、可視領域のレーザ用に1970年にHolonyakらにより作られた<sup>31)</sup>。その後、多くの4元系混晶が作られたが、それらの中で波長2  $\mu\text{m}$  までの領域において、GaInAsP-InP系およびGaAlAsSb-GaSb系が非常に優れた性質を持つ。つまり、格子不整合なくダブルヘテロ構造を実現でき、液相

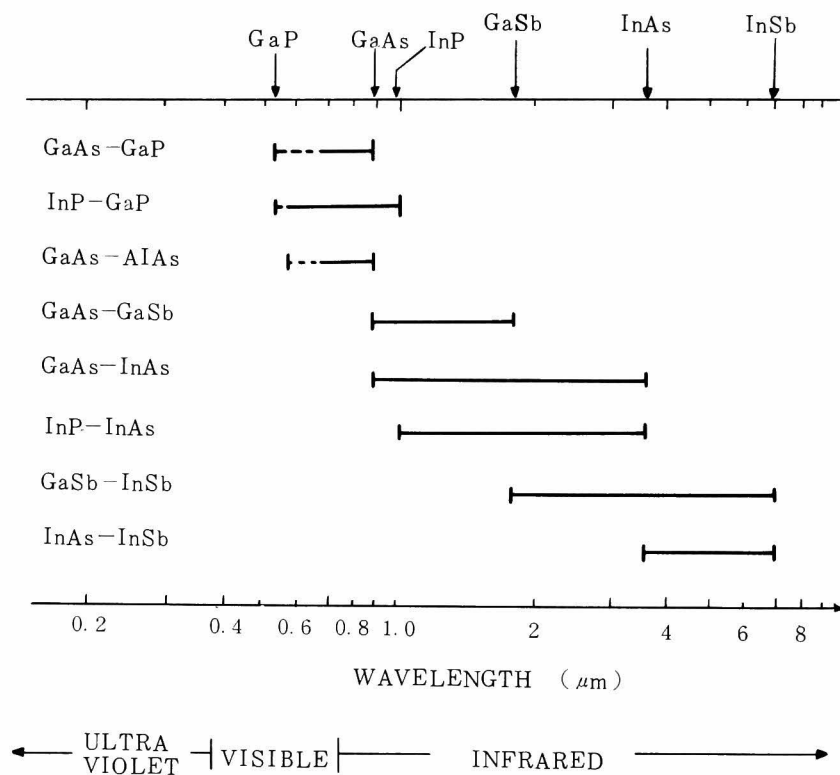


Fig. 1-7 Wavelength range at room temperature covered by several commonly used III-V ternary alloys.

図 1-7 III-V 族 3 元混晶の室温での波長領域

表 1 - 2 ほほ格子整合する 2 元化合物と 3 元混晶の組み合わせ

Table 1 - 2 Ternary III - V alloys grown on binary compound substrates with minimal lattice-mismatch effect

AlGaAs / GaAs	In <sub>0.49</sub> Ga <sub>0.51</sub> P / GaAs
AlGaP / GaP	In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As / InP
	GaAs <sub>0.51</sub> Sb <sub>0.49</sub> / InP
	GaAs <sub>0.91</sub> Sb <sub>0.09</sub> / InAs
	InAs <sub>0.91</sub> Sb <sub>0.09</sub> / GaSb

表 1 - 3 格子整合する 3 元混晶どうしの組み合わせ

Table 1 - 3 Ternary alloys lattice-matched to other ternaries.

LARGE $E_g$	SMALL $E_g$	WAVELENGTH
SMALL $\bar{n}$	LARGE $\bar{n}$	$\mu\text{m}$
InGaP	GaAsP	0.55 - 0.87
InGaP	InGaAs	0.87 - 1.7
GaAsSb	InGaAs	0.87 - 3.4
InAsP	InGaAs	1.7 - 3.4
InGaSb	InAsSb	3.4 - 7.3

成長により容易に混晶が得られる。

図 1 - 8 は、4 元系 Ga In As P 混晶の組成に対する禁制帯幅と格子定数の依存性を示したものである。この混晶系の中ではほぼ水平に走っている実線が等禁制帯幅曲線を示し、この混晶の直接遷移の部分で 0.36 eV から 2.2 eV まで変化していることがわかる。図の上部の GaP に近い一部分は間接遷移の領域を示している。この Ga In As P の混晶から、室温で 0.55 から 3.4  $\mu\text{m}$  領域の波長を得ることができる。図中に破線で書かれているのが、等格子定数曲線であり、特に興味深いものである。この等格子定数曲線は、いく本かの等禁制帯幅曲線と交わっているが、これは、Ga In As P 混晶において、格子定数を変えずに異なった禁制帯幅を持つ混晶が得られることを意味する。たとえば InP に等しい 5.869 Å の格子定数を持つ混晶は、1.35 eV から 0.75 eV まで禁制帯幅を変化できる。これらのことから、InP 基板を使い、活性層を Ga In As P 4 元混晶、閉じ込め層を InP とした簡単な構造で、0.92  $\mu\text{m}$  から 1.65  $\mu\text{m}$  までの波長領域のダブルヘテロ構造を作ることができる。この構造は、活性層以外は 2 元系の InP であり、活性層の格子定数も完全に InP に一致させることができることから成長も容易であり、非常に優れた系であると言



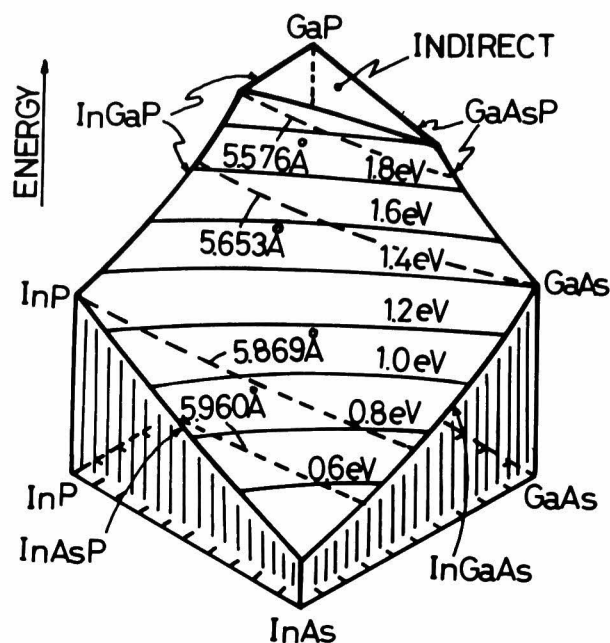


Fig. 1 - 8 Energy bandgap versus composition for GaInAsP quaternary alloys. Nearly horizontal solid curves are iso-bandgap. Dashed curves are iso-lattice constant

図 1 - 8 Ga In As P 4 元混晶における組成と禁制帯幅の関係

える。この InP 上の Ga In As P 混晶の成長は、1972 年に Antypas らによって ホトカソード (photocathode) への応用を目ざして始められた<sup>32)</sup>。

その後、長波長レーザが要請され始めてから、非常に多くの研究がこの系について行われている。また、この系の特殊な場合である InP 基板上の  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  の成長は、佐々木らによって、1974 年に始められ<sup>33)</sup>、APD などの光検知器や FET (field-effect transistor) への応用を考えた研究が活発化している。

Ga Al As Sb - Ga Sb 系も、Ga Sb 基板上に完全に格子整合したダブルヘテロ構造を作ることができる点から、Ga In As P - In P 系に次いで、レーザへの応用の研究が進められている。

#### 1.4 本研究の目的と内容梗概

本論文は、光伝送用光源を目標として行ってきたGaInAsP/InPダブルヘテロ構造レーザの製法やその特性についての著者の研究結果をまとめたものである。論文は以下の3つの章から成っているが各章の概略を以下に示す。

##### (第2章)

本章では、InP基板上へのGaInAsP混晶の液相成長について述べている。使用した基板の評価、液相成長実験系等について述べた後、GaInAsP成長をどのように進めていったかを明らかにする。また、飽和(saturation)法により、(001)面InPソース(source)結晶に対して求められた液相線は、(111)B面ソース結晶に対して求められたものと異なっていること、また、この液相線を使って成長させた固相も基板面方位の影響を受けていることなど、本研究で始めて明らかとなった結果について述べる。最後に、レーザ製作のためのダブルヘテロ構造の成長法とその評価法について触れる。

##### (第3章)

本章では、GaInAsP/InPダブルヘテロ構造における格子変形とミスフィット転位の問題を扱う。結晶格子のヘテロ界面での変形については、今まで数種類の報告があるが、GaInAsP層とInP層のヘテロ界面において、格子不整合がある場合の格子変形の様子や、ミスフィット転位が生じない格子不整合の範囲を知ることは、この系の基本的性質を理解する上で大切である。X線2結晶回折法を用いて格子変形について求めた結果と、DHウエーハでのミスフィット転位の有無と格子不整合の関係を調べた結果について述べる。

##### (第4章)

この章では、GaInAsP/InPレーザの製法とその特性について述べる。製法のプロセス(process)技術の中で、この系のレーザにとって最も重要なことは、抵抗性(オーミック, ohmic)電極の形成である。これは、GaInAsPキャップ(cap)層の導入により、再現性よく良好な結果が得られるようになった。この抵抗性電極の問題のほか、SiO<sub>2</sub>膜スパッタ(sputter)による損傷の問題、Znの拡散法などについて述べる。また、このレーザの発振特性は、レーザ製作時のプロセスにおいて受ける歪などに影響されていることが明らかとなった。これは、GaAs/AlGaAsレーザに比べて、結晶がやわらかいためと考えられる。ここでは、スパッタSiO<sub>2</sub>膜

をZn拡散用マスク(mask)に使用したプレーナ・ストライプ・レーザ(planar stripe laser)の特性が、ストライプ幅に依存していること、15  $\mu\text{m}$ 幅のレーザで高性能の素子が得られたことを中心に、プロセス歪の問題を考える。そして、InPのエピタキシャル(epitaxial)膜をZn拡散マスクとする新しいプロセスを開発し、素子製作に応用した結果について述べる。

最後に、本研究で製作したレーザを使って行った長距離・大容量光伝送実験についても簡単に触れる。

## 第 1 章

- (1) R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 366 (1962)
- (2) M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Jr. Dill, and G. J. Lasher, *Appl. Phys. Lett.*, 1, 62 (1962).
- (3) T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. Mcwhorter, and H. S. Zeiger, *Appl. Phys. Lett.*, 1, 91 (1962).
- (4) Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, D. Z. Garbuzov, Yu. V. Zhilyaev, E. P. Morozov, E. L. Portnoi, and V. G. Trioilm, *Fiz Tekh. Poluprov.*, 4, 1826 (1970).
- (5) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, and S. Sumski, *Appl. Phys. Lett.*, 17, 109 (1970).
- (6) M. Horiguchi and H. Osanai, *Electron. Lett.*, 12, 310 (1976).
- (7) T. Kimura and K. Daikoku, *Opt. Quant. Electron.*, 9, 33 (1977)
- (8) 野田健一, 光ファイバ伝送 (電子通信学会, 1978) 7.
- (9) T. Edahiro, K. Chida, Y. Ohmori, and H. Okazaki, *Review of ECL*, 27, 165 (1979).
- (10) 末松安晴, 伊賀健一, 光ファイバ通信入門 (オーム社, 1976), 131.
- (11) D. N. Payne and W. A. Gambling, *Electron. Lett.*, 11, 176 (1975).
- (12) 中川清司, 相田一夫, 青海恵之, 電子通信学会論文誌, 62-B, 736 (1979).
- (13) F. P. Kapron, D. B. Keck and R. D. Maurer, *Appl. Phys. Lett.*, 17, 423 (1970).
- (14) K. Sugiyama and H. Saito, *Japan. J. Appl. Phys.*, 11, 1057 (1972).
- (15) W. C. French, J. B. MacChasney, P. B. O'Connor, and G. W. Taskar, *Bell Syst. Tech. Journal*, 53, 951 (1976).
- (16) C. J. Nuese, R. E. Enstrom, and M. Ettenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 24, 83 (1974).
- (17) C. J. Nuese and G. H. Olsen, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 528 (1975)
- (18) M. Ettenberg and C. J. Nuese, *J. Appl. Phys.*, 46, 2137 (1975)
- (19) A. P. Bogatov, L. M. Dolginov, L. V. Druzhinina, P. G. Eliseev, B. N. Sverdlov, and E. G. Shevchenko, *Kvant. Electron.*, 1, 2294 (1974).
- (20) A. P. Bogatov, L. M. Dolginov, P. G. Eliseev, M. G. Mil'vidski, B. N. Sverdlov, and E. G. Shevchenko, *Fiz Tekh. Poluprovodn.*, 9, 1956 (1975).
- (21) R. E. Nahory, M. A. Pollack, E. D. Beebe, J. C. Dewinter and R. W. Dixon, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 19 (1976).

- (22) J. J. Hsieh, Appl. Phys. Lett., 28, 283 (1976).
- (23) J. J. Hsieh, J. A. Rossi, and J. P. Donnelly, Appl. Phys. Lett., 28, 709 (1976).
- (24) C. J. Nuese, G. H. Olsen, M. Ettenberg, J. J. Gannon, and T. J. Zamerowski, Appl. Phys. Lett., 29, 807 (1976).
- (25) K. Oe, S. Ando, and K. Sugiyama, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1273 (1977).
- (26) J. Yamada, M. Saruwatari, K. Asatani, H. Tsuchiya, A. Kawana, K. Sugiyama, and T. Kimura, IEEE J. Quant. Electron., QE-14, 791 (1978).
- (27) T. Ito, K. Nakagawa, K. Aida, K. Takemoto, and K. Suto, Electron. Lett., 14, 520 (1978).
- (28) C. C. Shen, J. J. Hsieh, and T. A. Lind, Appl. Phys. Lett., 30, 353 (1977).
- (29) W. B. Joyce, R. W. Dixon and R. L. Hartman, Appl. Phys. Lett., 28, 684 (1976).
- (30) Y. Furukawa, T. Kobayashi, K. Wakita, T. Kawakami, G. Iwane, Y. Horikoshi, and Y. Seki, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1495 (1977).
- (31) R. D. Burnham, N. Holonyak, Jr., and D. R. Scifres, Appl. Phys. Lett., 17, 445 (1970).
- (32) G. A. Antypas, R. L. Moon, L. W. James, J. Edgecombe, and R. L. Bell, 1972 Symposium on GaAs and Related Compounds (Institute of Physics and Physical Society, London, 1973), pp. 48  
G. A. Antypas and R. L. Moon, J. Electrochem. Soc., 120, 1574 (1973).
- (33) A. Sasaki, M. Mohri, T. Takagi, and T. Tanaka, Abstracts of the 4th International Conf on Cryst. Growth, Tokyo, 1974, p. 237



## 第2章 結晶成長

### 2.1 はじめに

半導体結晶薄膜のエピタキシャル成長の方法としては、気相成長法<sup>1)</sup>、液相成長法<sup>2)</sup>、分子線エピタキシャル成長法<sup>3)</sup>、などがあり、Ⅲ－Ⅴ族混晶薄膜の成長にも、これらすべての方法が用いられている。これらのうち、液相成長技術は、1963年にNelsonによって、Ge, GaAs 薄膜の成長に用いられて以来<sup>2)</sup>、その簡便な装置で高品質の結晶が得られるという利点のため、多くの半導体材料に対して用いられてきている。特に、スライド・ボート (slide boat) 法の開発により<sup>4)</sup> ダブルヘテロ構造などの精密な多層構造の成長が容易に行えるようになったことから、多くの光半導体素子が液相成長により作られている。

GaInAsP 混晶も、液相法、気相法、分子線エピタキシャル法のすべての方法により、成長が試みられている。これらのうち、最も一般的であり、多くの研究がなされているのが液相成長法である。これは、4元混晶に対しても、適当な液相用メルト (melt) のモル (mole) 比と成長温度を定めることにより、良質のエピタキシャル膜が得られること、InP, GaInAsP という2元、4元のヘテロ接合も、スライド・ボート法により理想的な界面が得られること、などによっている。また、AlGaAsの液相成長と異なり、Alを含んでいないことも、成長系の純度についてそれほど厳しくないという利点を生んでいる。これに対して気相成長は、多元になるほど流すガスの制御が複雑となる<sup>5)</sup>。また、InP, GaInAsP ヘテロ接合の界面形成時に、ガス雰囲気急激に変化させる必要がある。この問題は、InPと混晶の成長の空間を2つに分けることにより解決されて、液相成長による結晶と同程度の良質なエピタキシャル膜が、気相成長により得られている<sup>6)</sup>。そのため、今後、気相成長によるGaInAsP 混晶の研究は盛んになっていくものと思われる。なお、分子線エピタキシャル法によるGaInAsP 混晶の成長は、As とPの雰囲気を制御するのが困難なために、良好な結果は得られていない。

本章では、GaInAsP 長波長レーザ製作のために用いた液相成長の結果について述べる。InP 基板上へのGaInAsP 混晶の成長は、2元、4元混晶のヘテロ界面を形成するため、その成長時に、面方位による影響が現われるという興味深い結果が明らかとなった。この現象を中心に、以下に示す内容について報告する。1) 実験に用いたInP基板の品質、2) 用いた液相成長実験系、材料、結晶成長の指針とした相図、3) ステップ・クール (step-cool) 法とスーパー・クール (super-cool) 法により成長させた結晶の相違、4) InP 基板上へのGaInAsP混晶成長における基

## 2.2 基板の評価

著者らが、GaInAsP 混晶の研究を始めた当時は、光半導体の研究はGaAs 中心であり、劣化しないレーザを作るためには、転位のない基板が必要だということで、GaAs 結晶の無転位化が進められ、良質のGaAs 結晶基板を手に入れることは容易であった。これに対し、InP結晶は、あまり需要がないということで、高品質化に向けての研究は行われておらず、手に入るInP結晶は低品質なものであった。このInP結晶を基板として用いるに際し、その品質を評価するために透過X線トポグラフ (topograph), 反射X線トポグラフ, 化学エッチング (etching) による

### (111) InP

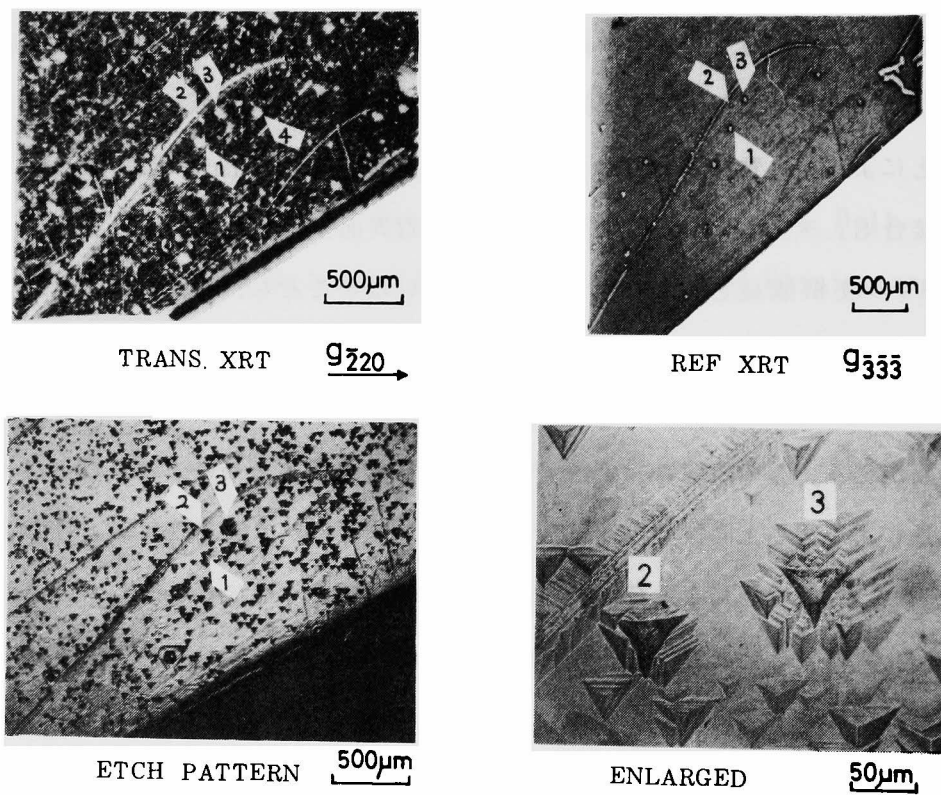


Fig. 2 - 1 Transmission and Reflection X-ray topography of a section of the InP substrate and its etch pattern.

図 2 - 1 InP 基板の透過 X 線トポグラフと反射 X 線トポグラフおよびそのエッチ・パターン

観察などを行った。

用いた結晶は、MCP社（英）より購入したものである。図2-1の透過X線トポグラフによると、基板には多くの白点に見える欠陥が存在し、番号①、②、③に対応するものは、反射トポグラフの図でも観測されることから、表面付近にあることがわかる。④に対応するものは、表面付近には見えず、これらの欠陥は、InP結晶内部に分布していると思われる。これらの欠陥を調べるために、表面を $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{Br}=20:10:0.25$ （容量比）の混合液でエッチングをし、顕微鏡で観察した図を、図2-1下に示す。反射トポグラフの図に対応する白点状欠陥がエッチピット（etch pit）として見え、拡大図（右下）から多くの転位の集合体であることがわかる。また、これらの白点状欠陥の他にエッチパターン（etch pattern）から、 $5\sim6\times10^4/\text{cm}^2$ のエッチピットが観察された。この基板の透過X線トポグラフで、個々の転位像を確認することができなかったのは、このような転位密度の高さによると思われる。転位密度は、結晶面内でもバラツキがあり、また結晶のロット（rot）間でも違いがある。他のロットの結晶では、X線透過トポグラフの観察で、図2-1にあるような白点状の欠陥は観察されなかったが、転位像は同程度の密度（ $\sim10^4/\text{cm}^2$ ）で存在していることがわかった。これらの結果は、通常市販されているInP結晶は、GaAsに比べて、まだ結晶性が不十分で、改善の余地が大きいことを示している。これらの対策として、不純物を多量にドーピング（dope）して、転位の数減らす方法が考えられる。この方法は、GaAs結晶の高品質化に効力を発揮したが、InP結晶に対しても、硫黄（S）を $10^{19}/\text{cm}^3$ ぐらいドーピングすることにより、転位密度を $500/\text{cm}^2$ 以下に下げることができる<sup>7)</sup>。

これらの基板結晶の品質により、その基板上に成長させたウェーハ（wafer）から作ったレーザが、どのような影響を受けるかについては、4.5節で述べるが、それほど影響を及ぼしていない。

## 2.3 液相成長の方法

### 2.3.1 実験装置

使用した液相成長装置の全体図を図2-2に示す。パラジウム薄膜の水素純化装置で精製した水素を、成長前のプリベーク（pre-bake）時 $200\text{ cc}/\text{min}$ 、成長時 $50\text{ cc}/\text{min}$ の流量で高純度石英管中に流した。石英管の長さは、 $2,000\text{ mm}$ で内径 $60\text{ mm}$ である。電気炉は、テルサームコ社製（VF-100）で、カンタル線による抵抗加熱方式であり、PID温度制御方式が使われている。成長温度は、基板の下カーボン・ボート（carbon boat）中に設定した白金・白金ロジウム

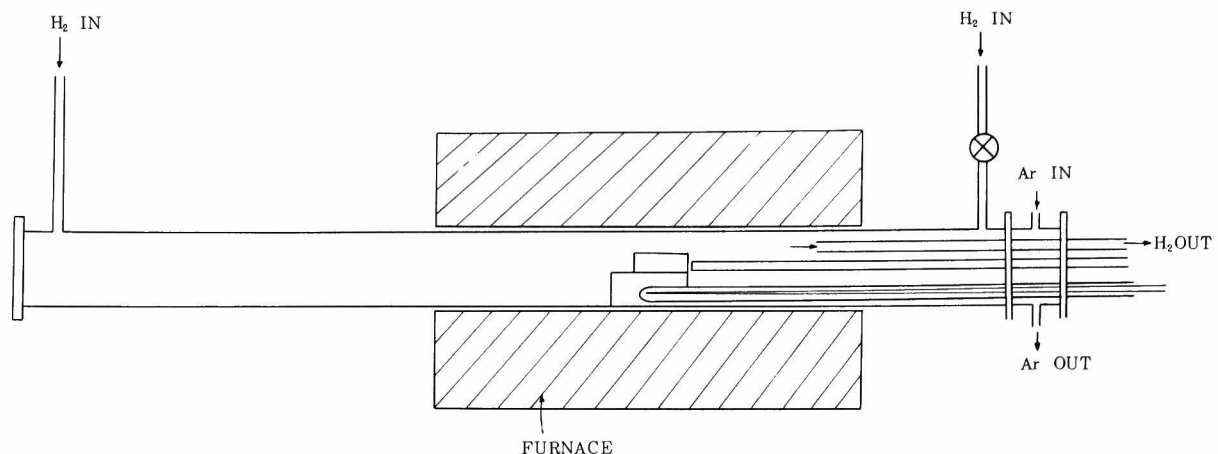


Fig. 2-2 Schematic diagram of the LPE growth system used in the experiments.

図 2-2 実験に用いた液相エピタキシャル成長炉

熱電対（PR-13）による出力をデジタル・ボルトメータ（武田理研-TR-6515 D）で、0.1度の精度で観測した。

カーボン・ボートは、超高純度グラファイト（graphite）より製作し、300 cc/min流量の水素中で、850℃で8時間Gaと共にベーキング（baking）し、不純物を取り除くようにした。その構造については、2.3.4項で述べる。

### 2.3.2 基板と原材料の準備

成長に使用したInP基板は、MCP社（英），MR社（英），バリアン社（米），住友電工社（日），日本電気社（日）から購入したものである。500μm厚のウエーハを10×8mmの大きさに切断して両面をBrメタノール（methanol）液で軽くエッチした後，ステンレス製の軸にはりつけ，ペロン紙上で5～10%のBrメタノール液で，メカノ・ケミカルエッチ（mechano-chemical etch）により，300μm厚の鏡面仕上げの基板を得た。この時，ステンレス製の軸以外に，石英製の軸でも試みたが，重量不足のためうまく研磨ができなかった。その後，成長の時にボートに入れる直前，HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:3:2（容量比）の混合液で1分間ほどエッチングをした。

仕込みに使用した材料は，In，InAs，GaAs，InPであった。Inは三菱金属製のシックス・ナイン（six nine）のIn金属を塩酸中で20分間ぐらいエッチングした後，純水で十分に洗條し，アセトン又はエチルアルコールで水と置換して使用した。InAs，GaAsは，住友電工社製で，

ノンドープ（non-dope）の多結晶であり，10%のBrメタノール液で10分間エッチングした後メタノールで洗い，純水で十分洗浄してからアセトンで脱水して使用した。InPは，基板に使用した単結晶の切れはしや，MR社（英）製の多結晶を同様にBrメタノールでエッチングして，洗浄，脱水した後使用した。ドーパント（dopant）としては，n型のものにはTe又はSn，P型にはZnを使用した。どちらも10%のHCl液で10分間ぐらいエッチングして，純水で洗浄し，アセトンで脱水して使用した。これらの材料は，0.01mgの精度で測れる天秤（スイス・メトラー社製M-5SA）で所定の重量に測った。1層の成長に対してメルトの重さはほぼ3gとした。

### 2.3.3 状態図

GaInAsPのような4元混晶の場合，従来までの2元系・3元系に比べてパラメーター（parameter）が多くなるため，状態図の決定，最適結晶成長条件の確立に多大の労力を必要とする。効率的に研究を行うために，ILegemsとPanishがGaAlAsP系4元混晶に対して行った方法<sup>8)</sup>と同じく，系の成分元素の2元と3元の相図の知識に基づいて，本研究の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ に関しての状態図の計算を行った。この固液平衡の関係は，正則溶液近似を用いれば，次の式で表わされる。

$$\begin{aligned} & \ln X + Y \ln Y + (1-Y) \ln (1-Y) \\ &= Y Q_1 + (1-Y) Q_2 - Y(1-Y) \frac{\alpha_1^s}{RT} - (1-X)^2 \frac{\alpha_5^s}{RT} \end{aligned} \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} & \ln (1-X) + Y \ln Y + (1-Y) \ln (1-Y) \\ &= Y Q_3 + (1-Y) Q_4 - Y(1-Y) \frac{\alpha_2^s}{RT} - X^2 \frac{\alpha_5^s}{RT} \end{aligned} \quad (2-2)$$

$$\begin{aligned} & \ln Y + X \ln X + (1-X) \ln (1-X) \\ &= X Q_1 + (1-X) Q_3 - X(1-X) \frac{\alpha_3^s}{RT} - (1-Y)^2 \frac{\alpha_6^s}{RT} \end{aligned} \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned} & \ln (1-Y) + \ln X + (1-X) \ln (1-X) \\ &= X Q_2 + (1-X) Q_4 - X(1-X) \frac{\alpha_4^s}{RT} - Y^2 \frac{\alpha_6^s}{RT} \end{aligned} \quad (2-4)$$

上の式中で

$$Q_i = \frac{\Delta S_i^F (T_i^F - T)}{RT} + \ln \frac{4 r_k^L r_m^L X_k^L X_m^L}{r_k^{sL} r_m^{sL}} \quad (2-5)$$

各記号の意味は

$\gamma$  : 活量係数

$T^F$  : 融解温度

$R$  : 気体定数

$T$  : 温度

$\mu$  : 化学ポテンシャル

$\alpha$  : 相互作用のパラメータ

$\Delta S^F$  : 生成に伴うエントロピー変化

であり、添字 1, 2, 3, 4 や  $i$  の意味を、表 2-1 に示す。また、添字  $k$  と  $m$  は化合物または混晶  $i$  を構成している元素を表し、 $sl$  は化学量論比的な  $k-m$  の液体を表す。図 2-3 に表 2-2 に示した数値を用いて計算した結果を示す。この図から As の仕込み量  $\chi_{As}^l$  を一定とし、Ga

表 2-1 状態図計算のための記号

Table 2-1 Notation for phase diagram calculations.

SUBSCRIPTS	ELEMENT, COMPOUNDS, or	ALLOYS
1	Ga , GaAs , or	GaAs <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub>
2	In , GaP , or	InAs <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub>
3	As , InAs , or	Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> As
4	P , InP , or	Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> P
CHEMICAL POTENTIALS AND		
ACTIVITY COEFFICIENTS		
$\mu_i^l$ , $\gamma_i^l$	element $i$ in liquid	
$\mu_i^s$ , $\gamma_i^s$	ternary solid $i$ in quaternary solid	
$\mu_{i,j}^s$ , $\gamma_{i,j}^s$	binary compound $i$ in ternary solid $j$	
INTERACTION PARAMETERS		
$\alpha_{ij}^l$ ,	in liquid solution $i-j$	
$\alpha_i^s$ , $i = 1 - 4$	in ternary solid solution $i$	
$\alpha_i^s$ , $i = 5 , 6$	between ternary constituents of quaternary solid	
$\alpha_5$ ( $\alpha_6$ )	describing the mixture of A and B (C and D) on the group III (group V) sublattice.	



の仕込量  $x_{Ga}$  を多くすることによって、得られるエピタキシャル膜の格子定数も減少してゆき、InPと格子整合するGaInAsP層を得られることがわかる。この計算結果は、液相成長を進めていく指針としては有益であったが、実験値との一致はあまり良くなく、GaInAsP系4元混晶の液相成長を正則溶液近似することはできないことがわかった。この計算値と実験値の不一致は他の報告によっても確かめられている<sup>9)</sup>。

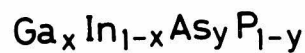
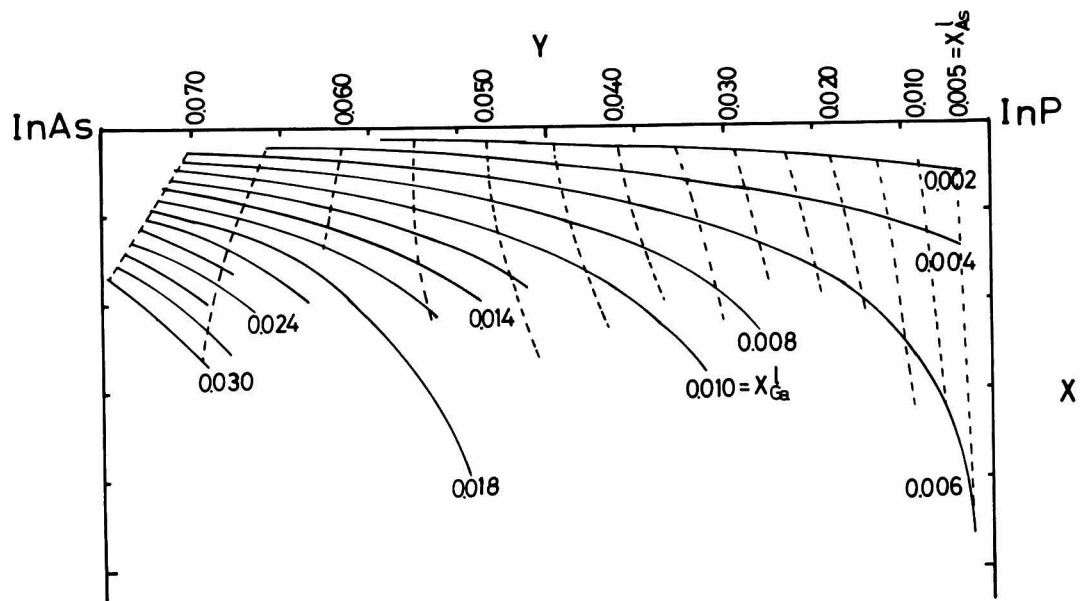


Fig. 2 - 3 Calculated Ga-In-As-P quaternary phase diagram at 650°C.

図 2 - 3 650°CでのGa-In-As-P 4元系状態図の計算値

表 2-2 GaInAsP 4元混晶の状態図計算に用いた各種パラメータ

Table 2-2 Parameters used for quaternary phase diagram calculations.

SYSTEM	INTERACTION PARAMETER (cal/mole)	$\Delta S^F$ (eu.)	$T^F$
GaP	3212 - 4.34 T	16.40	1470
GaAs	5160 - 9.16 T	16.64	1238
InP	4500 - 4.00 T	14.00	1070
InAs	3860 - 10.00 T	14.52	942
Ga-In	1060		
P-As	1500		
GaP-InP	3500		
GaAs-InAs	3450		
GaP-GaAs	400		
InP-InAs	400		

#### 2.3.4 ステップ・クール法とスーパー・クール法による液相成長

液相成長の分類を、基板と溶液が接触するときの溶液の過飽和の度合いと、接触してからの温度降下について考えると、次の3つに分けられる。

##### 1) ステップ・クール (step-cool) 法

溶液の熱平衡の温度よりも  $\Delta T$  度だけ低い温度で基板と溶液を接触させ、以後温度降下を行わないで結晶成長する方法

##### 2) イクウィリブリウム・クール (equilibrium-cool) 法

溶液の熱平衡の温度で基板と溶液を接触させ、温度降下を行って結晶成長する方法

##### 3) スーパー・クール (super-cool) 法

溶液の熱平衡の温度よりも  $\Delta T$  度だけ低い温度で基板と溶液を接触させ、以後温度降下を行うことにより結晶成長する方法

これら3つの方法を、図2-4に図示するが、GaInAsP上に液相成長する場合、いずれの方法でも可能である。しかし、イクウィリブリウム・クール法は、GaInAsPとInPのような2元と4元のヘテロ接合のエピタキシャル成長では、平坦な界面を得るのに適さないと考えられたので、本研究では、ステップ・クール法とスーパー・クール法により成長を行った。

650℃で熱平衡となるGa-In-As-P溶液の組成を求め、また、その溶液からエピタキシャル

膜を得るために、ソース・シード (source seed) 法を用いた。図 2-5 に示すような構造のカーボン製のボートの穴に In と InAs, Ga As を求める量だけ量って仕込んだ。そして、650 °C で水素中で 1 時間加熱し、全体を均一に溶融してから、InP ソース (source) 結晶上に溶液を運び、P を飽和させるために 2 時間加熱した。そして、この 650 °C で熱平衡となった溶液をカーボン上に移動させ、 $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  もしくは  $5^\circ\text{C}$  温度降下した後、基板上に運んで成長を開始した。成長法としては、(1)  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  の溶液を  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  で温度降下させるスーパー・クール法、(2)  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  の溶液を使ったステップ・クール法、(3)  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  の溶液を使ったステップ・クール法の 3

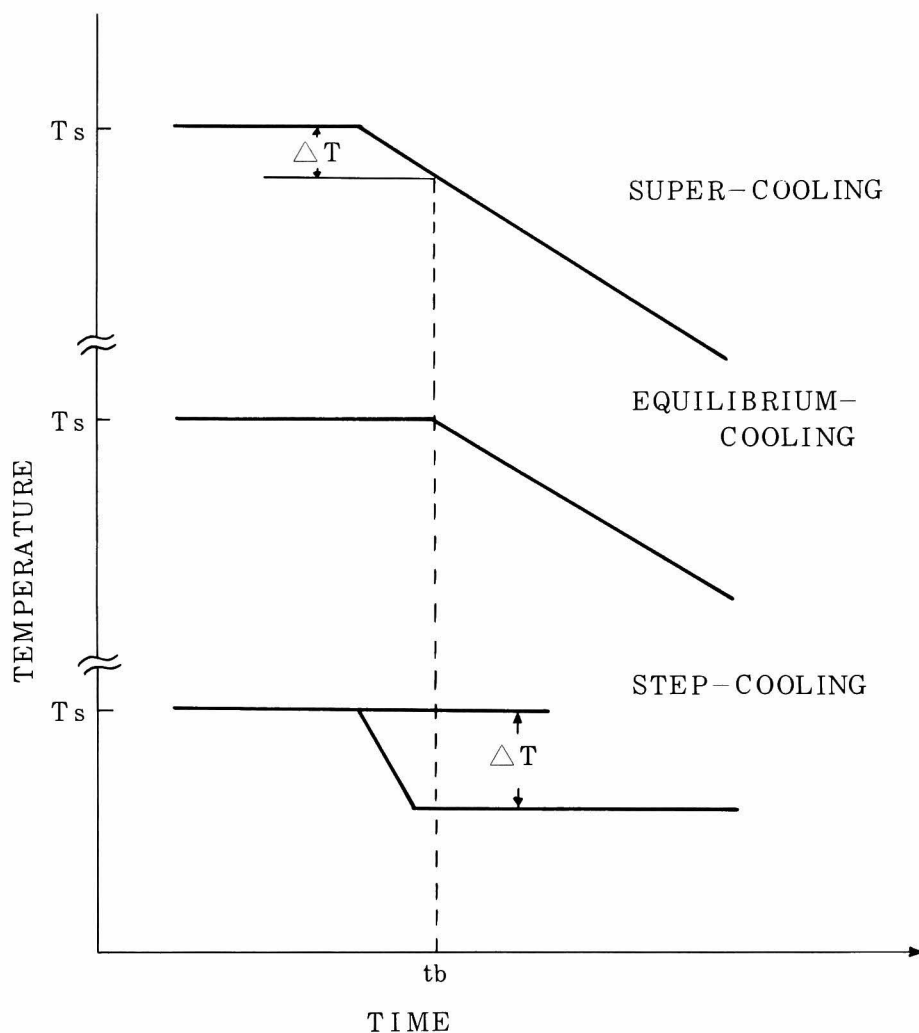


Fig. 2-4 Temperature profile for three growth methods.

$T_s$  means the saturated temperature of the melt and  $t_b$  means the beginning of the epitaxial growth

図 2-4 3 種の液相成長の方法の温度プロファイル

$T_s$  : メルトの飽和温度

$t_b$  : 基板とメルトの接触による成長の開始

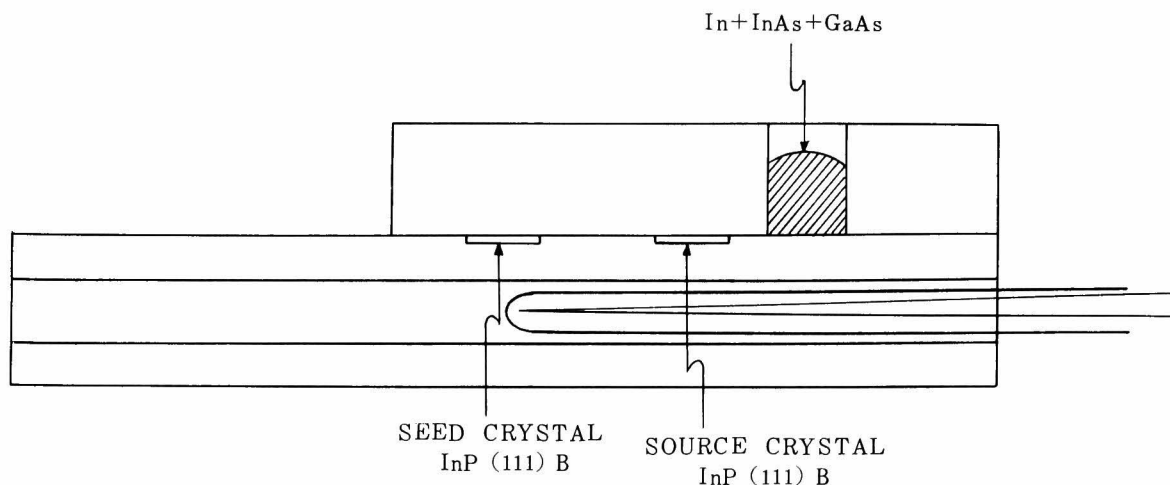


Fig. 2 - 5 Structure of the boat and slider for the liquidus isotherm.

図 2 - 5 液相線測定のためのボート構造

種類を試みた。溶液中の  $\text{In}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{GaAs}$  の量を決めるにあたっては, 2.3.3 項で求めた状態図の知識から, 溶液中の  $\text{As}$  の仕込み量,  $\chi_{\text{As}}^{\text{L}}$  を一定とし,  $\text{Ga}$  の仕込み量,  $\chi_{\text{Ga}}^{\text{L}}$  を変化させて一連の実験を行った。この時の  $\text{P}$  の飽和量は,  $\text{InP}$  ソース結晶の重量の減少から求めた。飽和量の計算において, 液相メルトを均一にするために加熱している間に,  $\text{InP}$  ソース結晶表面から  $\text{P}$  が蒸発するが, その量は無視できるほど少なかった。 $\chi_{\text{As}}^{\text{L}} = 0.030$  モルとして,  $\chi_{\text{Ga}}^{\text{L}}$  を変化した溶液から成長させたエピタキシャル膜の X 線回折で求めた格子定数の値を, 図 2 - 6 に示してある。状態図から考えられるように,  $\chi_{\text{As}}^{\text{L}}$  一定で  $\chi_{\text{Ga}}^{\text{L}}$  の仕込み量を増加させていくと, それに対応するエピタキシャル膜の格子定数は減少し,  $\chi_{\text{Ga}}^{\text{L}} = 0.0035$  モルあたりの溶液から成長させたエピタキシャル膜が  $\text{InP}$  基板と等しい格子定数を持っているのが, この図よりわかる。この  $\chi_{\text{Ga}}^{\text{L}}$  の変化に対する, 成長したエピタキシャル膜の X 線回折カーブの変化の様子を図 2 - 7 に示す。(1) のスーパー・クール法により成長させたエピタキシャル膜の X 線回折カーブは, (2), (3) のステップ・クール法で成長させたエピタキシャル膜のものに比べて広い半値幅を持っていたので, デバイス製作用の結晶成長には, ステップ・クール法を用いた。この半値幅の広がりの原因は,  $\text{P}$  の偏析によるものと考えられるが,  $\text{GaInAsP}$  混晶の液相成長において, ステップ・クール法がスーパー・クール法よりも優れていることは, 後になされた他の報告によっても確かめられている<sup>10)</sup>。また, 理論的にも, ステップ・クール法を用いると組成の一定なエピタキシャル膜が成

長することが報告されている<sup>11)</sup>。

図 2-8 は、 $\chi_{As}^{\prime} = 0.030$  モルとして  $\chi_{Ga}^{\prime}$  を変化させた時の P の飽和量  $\chi_P^{\prime}$  の変化を表したものであるが、 $\chi_{Ga}^{\prime}$  の増加につれて  $\chi_P^{\prime}$  は減少していくのがわかる。この実験は、ソース結晶にもシード (seed) 結晶にも InP (111) B 面を使用して行ったものであるが、結晶の用いる面によって、 $\chi_P^{\prime}$  や成長させたエピタキシャル膜の組成に影響があることが明らかとなった。これについて次節で述べる。

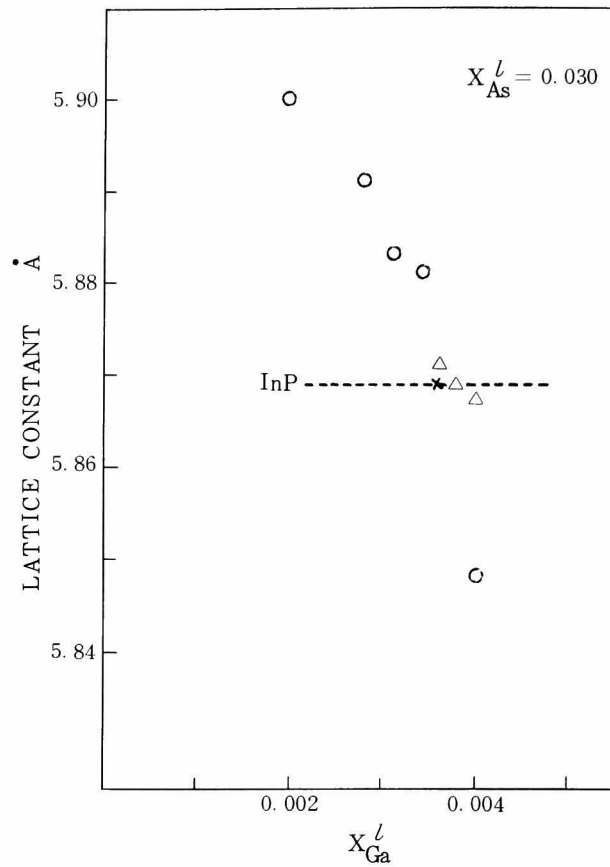


Fig. 2 - 6 Lattice constants of GaInAsP layers grown by three methods as a function of atom fraction of Ga in melt,  $\chi_{Ga}^l$ . Atom fraction of As in the melt,  $\chi_{As}^l$ , is fixed at 3 mole percent throughout this growth series.

- (1) Super-cooling method at the rate of  $0.5^\circ C/min$  for 20 min from melt super-cooled by  $10^\circ C$  (○).
- (2) Step-cooling method by  $\Delta T = 10^\circ C$  (△).
- (3) Step-cooling method by  $\Delta T = 5^\circ C$  (×).

図 2 - 6 3 種の方法により成長させた Ga InAsP 層の格子定数

- (○)  $10^\circ C$  の過飽和メルトより  $0.5^\circ C/分$  の降下温度によるスーパー・クール法で 20 分間成長
- (△)  $10^\circ C$  の過飽和メルトよりステップ・クール法で 20 分間成長
- (×)  $5^\circ C$  の過飽和メルトよりステップ・クール法で 20 分間成長

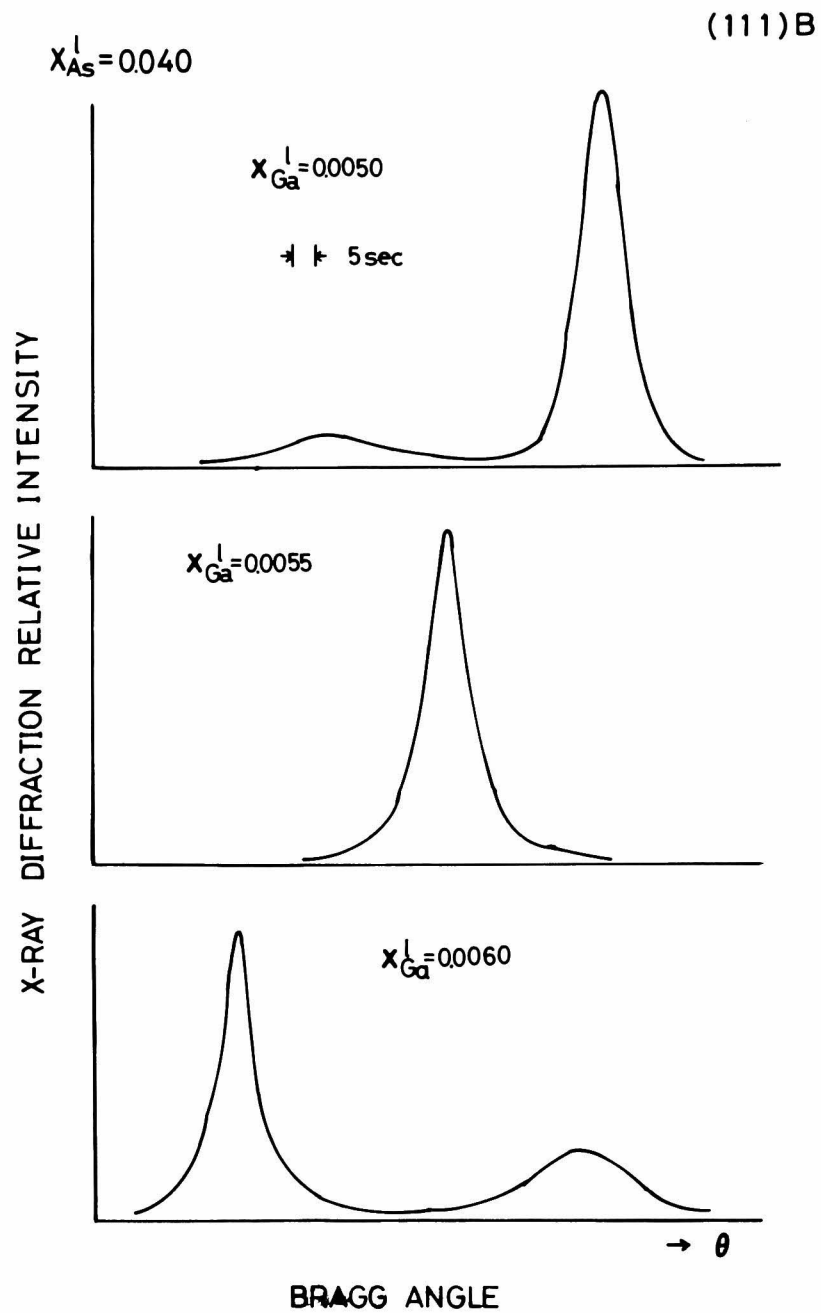


Fig. 2 - 7 Examples of (333) reflections from GaInAsP layers on InP (111) B substrates. Atom fraction of As in the melt was fixed at 4 mole percent.

図 2 - 7 InP (111) B 面基板上に成長させた GaInAsP 層の (333) 面反射の例



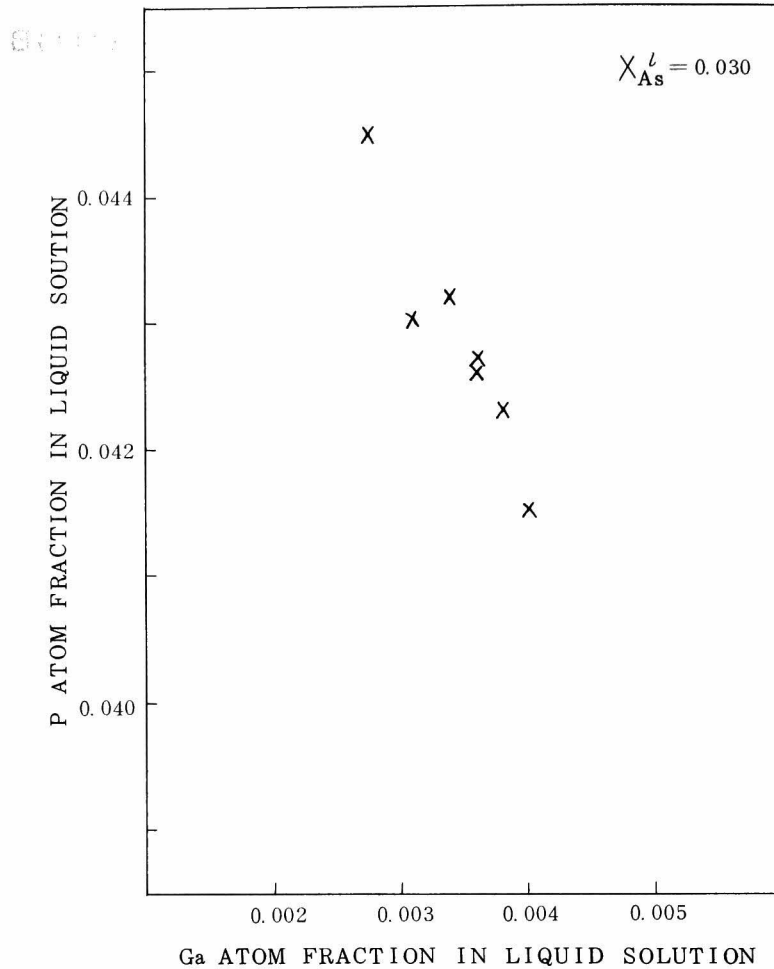


Fig. 2-8 Solubility of P as a function of Ga in the liquid solutions for  $x_{As}^l = 0.030$

図 2-8  $x_{As}^l = 0.030$  におけるメルト中の Ga 仕込み量に対する P の飽和量の変化

## 2.4 液相成長の面方位依存性

### 2.4.1 序

液相線・固相線は液相結晶成長の基本となるものであり、熱平衡にある広い接触面積を持つ液相・固相間では結晶面に依存しないはずである。InP 上への Ga In As P のヘテロ接合を液相成長により形成する場合には、InP 基板とメルトとは本質的に熱平衡になりえない。しかし、エピタキシャル膜成長時、または、メルトバック時に InP 上に生成される Ga In As P 固相とメルトとは熱平衡になり、これにより、InP とメルトとが「見掛け上の熱平衡」を保つようにみなされる。InP 上の Ga In As の液相成長では、InP と「見掛け上の熱平衡」となるメルトの組成（「見

掛け上の液相線」)が必要となり、飽和 (saturation)法はこの組成を決めることに相当する。ここでは、InP基板上へのGaInAsPの液相成長時の「見掛け上の液相線」および「見掛け上の固相線」がInP基板の面方位に依存していることを、本研究で始めて明らかにした結果について述べる<sup>12)</sup>。

#### 2.4.2 実験方法

液相線決定のために、2.3.4項で述べたのと同じ構造のスライドボートを使用して、飽和法で求めた。ソース結晶として(001)面と(111)B面のInP単結晶を使用した。これらの結晶は使用前に、Brメタノールでメカノ・ケミカルエッチにより鏡面仕上げをして、表面の歪をあらかじめ取除くことに留意した。固相線は、求めた量のInPを加え、650℃の飽和温度を持つメルトから成長させたエピタキシャル層により決定した。この時の成長は、成長前のプリベーク (pre-bake)時に生じたInP基板表面の熱ダメージ層をInメルトによるメルトバックでまず取除き、続いてInP層を数 $\mu\text{m}$ 成長させてから、GaInAsP混晶を5℃の過飽和度を持つメルトから、645℃でステップ・クール法により成長させた。このとき、(001)面上への成長では(001)面ソース結晶で求めた液相線を、(111)B面上への成長では(111)B面ソース結晶で求めたものを使い、過飽和度が正確に同じになるように配慮した。GaInAsP層の成長時間は、(001)面InP基板上では20秒間、(111)B面上では4分間とした。

格子定数の測定はX線回折の2結晶法により行った。第1結晶としては、(004)面InPを使用し、測定は(001)面エピタキシャル層に対しては(004)面で、(111)B面エピタキシャル層に対しては(333)面で行った。

#### 2.4.3 結果と考察

図2-9は、メルトを1時間650℃でソース結晶に接触させPを飽和して、メルトをワイプ・オフ (wipe off)した後のInPソース結晶(001)、(111)B面の表面写真である。どちらも、メルトは完全にワイプ・オフされていて鏡面に近いが、(111)B面のほうが(001)面よりも平坦であった。この模様の再現性は良く、常に同じ模様が現われた。図2-10は、ソース結晶のメルトへの溶け込み前後での重量変化より求めたPの溶解度を(001)面ソース、(111)B面ソースに対しておのおの示してある。また、比較のために、図2-10中に破線で640℃で(001)面InPソースに対して求めたPの溶解度も示した。この実験において、液相中のAs仕込み量、 $x_{\text{As}}^{\text{L}}$ は、0.045モルに一定に保った。この図から明らかなように、(001)面ソース結晶に対し

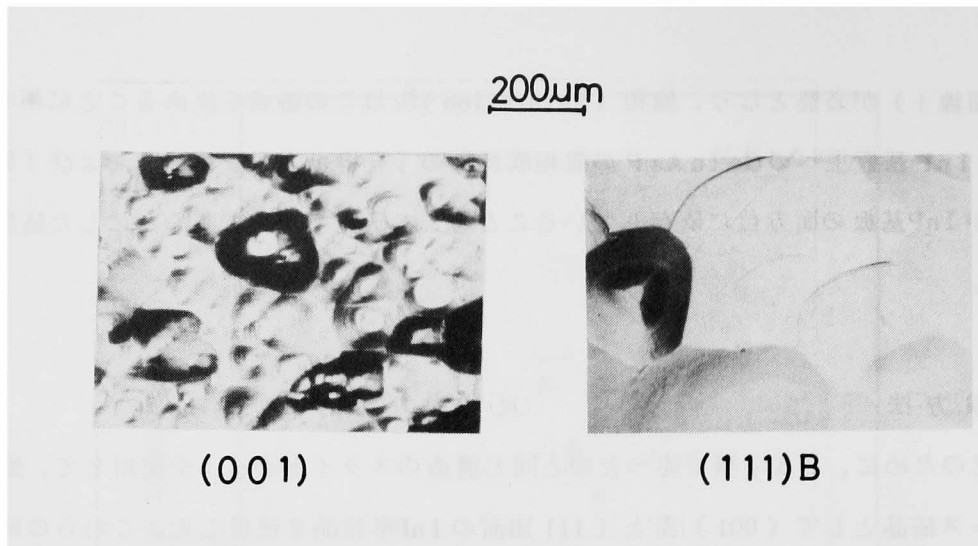


Fig. 2-9 Photographs of the surface structures of the source crystals after removal from the melt.

図 2-9 メルトのワイプ・オフ後のソース結晶の表面写真

て飽和法で求めた  $\chi_P'$  は (111) B 面ソース結晶に対して求めた値よりも，調べた  $\chi_{Ga}'$  の範囲において常に大きい。これは，(001) 面と (111) B 面の InP 単結晶がソース結晶として使用されたときに，液相線が互いに異なっていることを示している。この  $\chi_P'$  の面による差の大きさは，図 2-10 で示された (001) 面ソース結晶に対する  $\chi_P'$  の温度変化を考慮すると，温度に換算して 2～3℃ に対応している。これより，もし同じ成長溶液から GaInAsP エピタキシャル層を (001) 面と (111) B 面上に成長させる場合，溶液の過飽和の温度は，(001) 面より (111) B 面に対して 2～3℃ 高いということになる。

この飽和の過程を明らかにするために，メルトをワイプ・オフした後の InP ソース結晶表面をオージェ (Auger) 分析した。図 2-11 は，(111) B 面ソース結晶表面 (a) と InP (111) B 面基板上に成長させた GaInAsP エピタキシャル層表面 (b) のオージェ分析の結果を示している。これから明らかなように，4 元混晶用メルトの P の飽和過程中に InP ソース結晶表面に薄い GaInAsP 層が成長して，この GaInAsP 層が飽和したメルトと熱平衡状態になっていると考えられる。また，この GaInAsP 層は非常に薄く，InP ソース結晶の重量から推定した  $\chi_P'$  値には影響を与えていなかった。図 2-11 において炭素と酸素の信号は表面の汚染によるものである。また，この GaInAsP 層が形成されていることはホトルミネッセンスの測定でも確かめられた。

図 2-12 は，図 2-10 で求めた液相線を使い成長させたエピタキシャル層と InP 基板の間の格子不整合を，成長用メルト， $\chi_{Ga}'$  の関数として示したものである。このときのエピタキシャル層の層さは，(001) 面，(111) B 面上共に 0.4 μm であり成長時間が 20 秒間と 4 分間であるこ

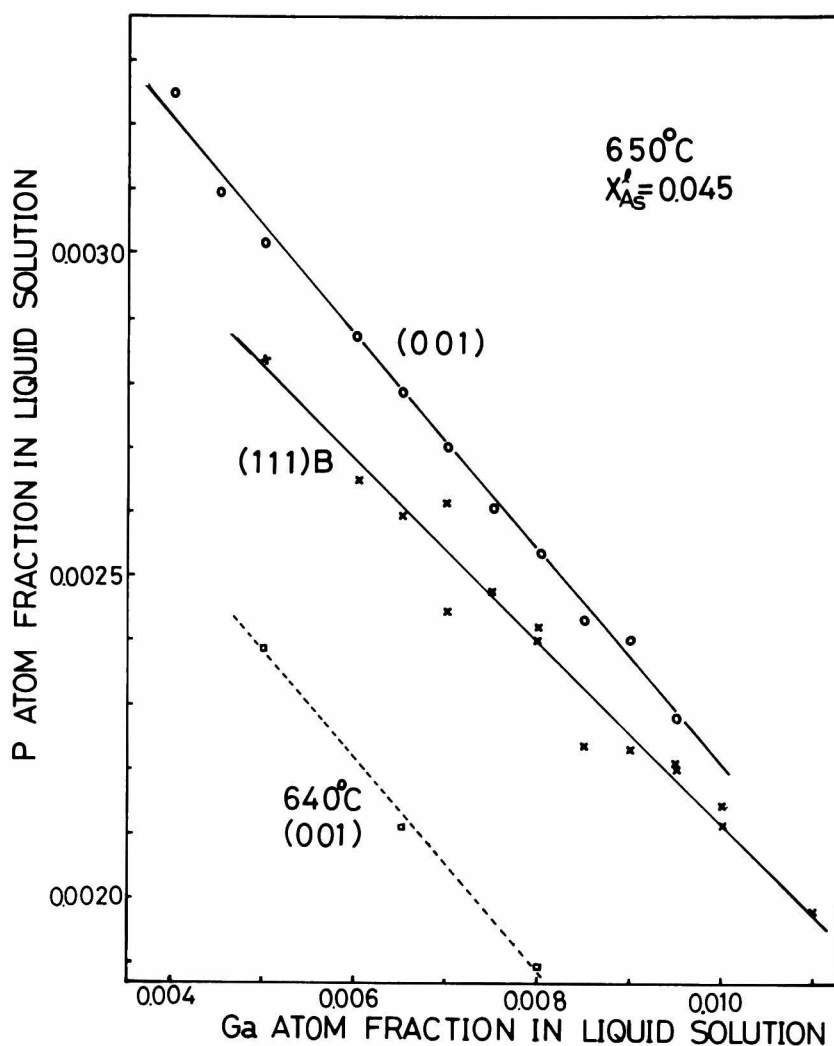


Fig. 2-10 Solubility of P as a function of Ga in the liquid solutions for  $\chi_{As}^l = 0.045$ . Solid lines are drawn through the experimental points at 650°C for the (001) and (111) B InP source. Experimental data at 640°C for the (001) InP source are also shown as a broken line for comparison.

図 2-10 650 °C での  $\chi_{As}^l = 0.045$  におけるメルト中の Ga 仕込み量に対する P の飽和量の変化。比較のために、640 °C での実験値を破線で示す。

とを考えると、GaInAsP 層の成長速度は、(111) B 面より (001) 面のほうが、はるかに速いといえる。この結果を使うと正確に格子整合するエピタキシャル層を得ることができるが、特徴的なことは、(001) 層 InP 基板上に格子整合するエピタキシャル層を得るための  $\chi_{Ga}^l$  と (111) B 面上に格子整合するエピタキシャル層を得るための  $\chi_{Ga}^l$  がかなり異なっていることである。図

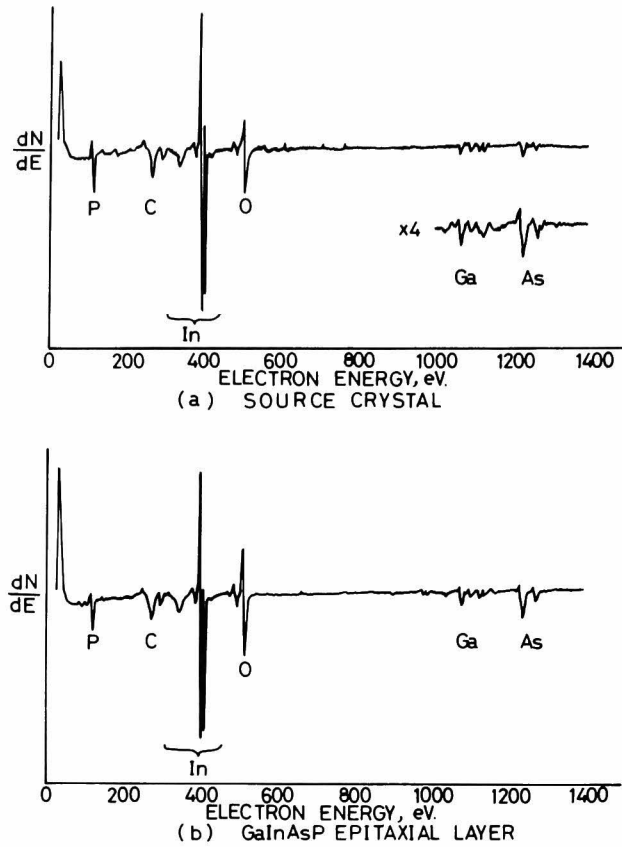


Fig. 2-11 (a) An Auger spectrum of the surface of the (111) B InP source crystal after removal from the melt.  
 (b) An Auger spectrum of the surface of the GaInAsP epitaxial layer on the (111) B InP substrate.

図 2-11 (a) メルトのワイプ・オフ後の (111) B 面 InP ソース結晶表面のオージェ・スペクトル  
 (b) (111) B 面 InP 基板上に成長させた GaInAsP 層表面のオージェ・スペクトル

から明らかなように、(111) B 面上エピタキシャル層の格子定数の  $\chi_{\text{Ga}}^L$  に対する変化は (001) 面上エピタキシャル層のその変化よりも小さく、 $\chi_{\text{Ga}}^L$  が 0.006 モル以上の範囲では、(111) B 面上エピタキシャル層の格子定数のほうが大きい。図 2-13 に、この (001) 面と (111) B 面で InP に格子整合した GaInAsP 薄膜の表面写真を示してある。(111) B 面上の表面のモロロジー (morphology) は、非常に小さいピッチのうねりを持ったものであるが、(001) 面上の表面は、まったく平坦な鏡面である。図 2-13 では、(001) 面のエピタキシャル層が平坦なの

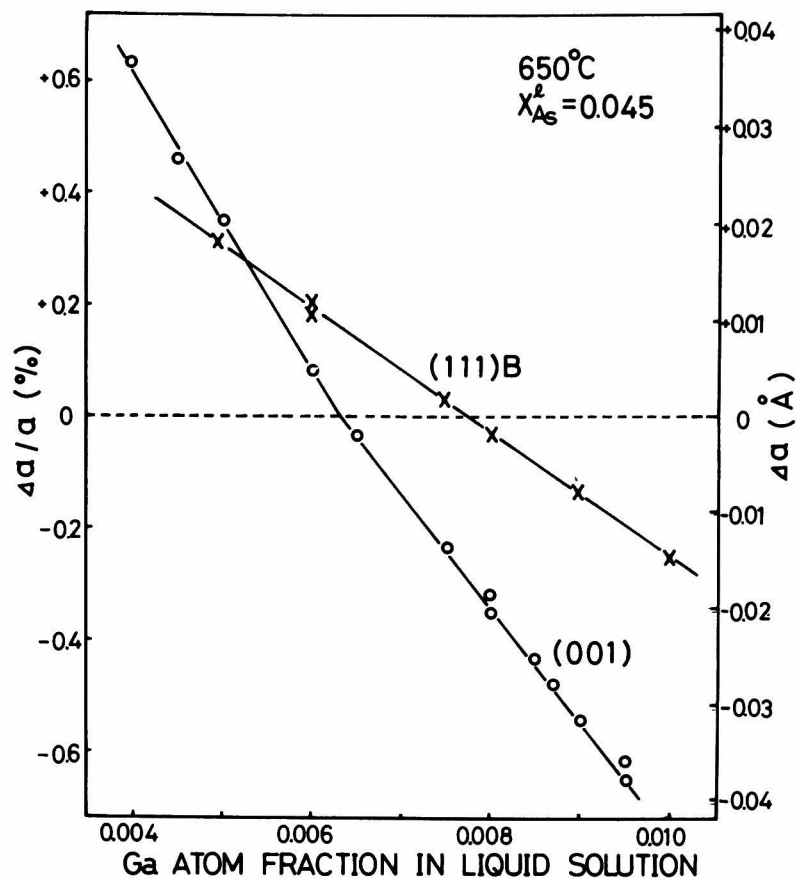


Fig. 2-12 Lattice mismatch ( $\Delta a/a$ ) as functions of growth solution composition,  $\chi_{Ga}^l$  for LPE growth of GaInAsP on (001) and (111) B substrates. Measurements were made on the (004) and (333) lattice planes for (001) and (111) B layers, respectively.

図 2-12 (001) 面と (111) B 面基板上に成長させた GaInAsP 層の格子不整合

で、顕微鏡のピントを合わせやすくするためにヘキ開面を出してある。このモホロジーの原因に関して種々の推察がなされており、明確な原因をあげることはできないが、一般的に言って、(110) 面，(001) 面，(111) 面の順にモホロジーが強く表われていくことが報告されており，GaInAsP エピタキシャル層もこの順序に従っているものと考えられる。この格子整合したエピタキシャル層の禁制帯幅は，波長に直して，(001) 面で  $1.25 \mu\text{m}$ ，(111) B 面で  $1.29 \mu\text{m}$  である。Moon らは，GaInAsP 系における禁制帯幅・格子定数と組成の関係式を，3 元混

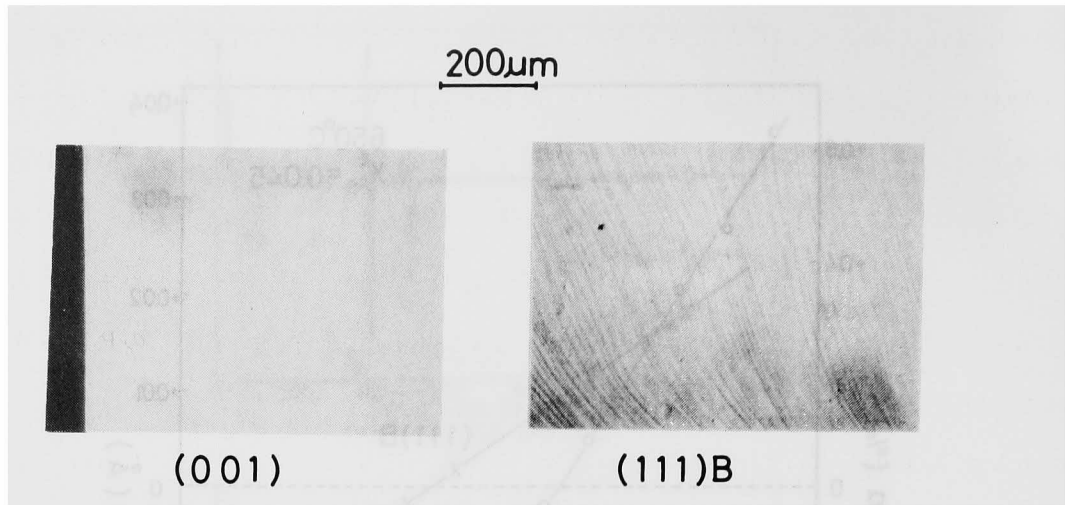


Fig. 2-13 Photographs of the GaInAsP epitaxial layers on (001) and (111)B substrates.

図 2-13 (001) 面と (111) B 面基板上に成長させた GaInAsP 層の表面写真

晶のデータから内挿法によって求めた<sup>13)</sup>。それによると， $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  の禁制帯幅  $E_g$  と格子定数  $a_0$  は，次式で表わされる。

$$E_g(\text{eV}) = 1.35 - x + 1.4y - 0.33xy - (0.758 - 0.28x)y(1-y) - (0.101 + 0.109y)x(1-x) \quad (2-6)$$

$$a_0(\text{\AA}) = 5.87 + 0.18x - 0.42y + 0.02xy \quad (2-7)$$

従って，格子整合しているエピタキシャル層の組成は，(001) 面で  $\text{Ga}_{0.21}\text{In}_{0.79}\text{As}_{0.47}\text{P}_{0.53}$ ，(111) B 面で  $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.52}\text{P}_{0.48}$  と考えられる。

液相線の求め方には，ここで述べた飽和法以外に，肉眼で観察する目視 (visual observation) 法があり，多く用いられている。この方法は，ある In-Ga-As-P のメルトに対して，メルトの温度を上げ下げして，できた固相が溶ける瞬間の温度をその液相の組成に対する飽和温度としているので，ソース結晶のことは考慮しなくてもよいし，その飽和温度でいかなる面方位を持つ InP 基板に対しても飽和していると考えている。しかし，InP と GaInAsP のようなヘテロ接合では，InP 基板と GaInAsP メルトが本質的に熱平衡状態になることは考えられず，目視法で決定した液相線があらゆる面方位の基板に対して正しいかどうかは疑問である。これに対して，飽和法では，(001) 面上に成長させる時の液相の組成は，(001) 面ソース結晶を使って求めている。この時の P の飽和過程では，最初はソース結晶から InP が溶け込み，メルトが 650℃ で熱平衡に近い組成を持つ GaInAsP 4 元状態となる。それと同時に，InP ソース結晶表面上に

GaInAsP 混晶が形成され、できた 4 元メルトと成分元素をやりとりしながら、650℃ 熱平衡状態の GaInAsP メルトとそれに対応するソース結晶上の GaInAsP 混晶ができる。このソース結晶表面上に成長する 4 元薄膜の組成は、図 2-12 に示すように、(001) 面と (111) B 面 InP 基板に成長させたエピタキシャル結晶の格子定数、従って組成が面方位依存性を持つことを考えると、(001) 面ソース結晶上と (111) B 面ソース結晶上では互いに異なっているものと考えられる。

そして、このソース結晶上の 4 元薄膜組成の面方位依存性が飽和メルトでの P の溶解度に差が生じる原因であろう。

GaInAsP 液相成長による固相が面方位依存性を持っていることは、既に Hsieh らと Antypas らにより報告されていた<sup>14, 15)</sup>。Hsieh らは、同じ組成の溶液から (001) 面 InP 上と (111) B 面 InP 上に成長を行ったとき、その固相の組成が異なることを示している。この仕込み量の決定は、目視法によるものであり、ソース結晶の面方位依存性は考慮していないが、本研究の実験結果から解釈すると、スーパー・クールの温度が (111) B 面のほうが 2～3℃ 高いことになる。彼らは、同じ組成の溶液から成長させた GaInAsP 層を活性層として持つ DH 構造ウェーハを、活性層の溶液のスーパー・クールの温度を変えて製作し、スーパー・クールの温度がそのウェーハから作ったレーザの発振波長にどのように影響を与えているかについて調べ、(111) B 面での影響が (001) 面よりも大きいことを示しているが、この中には先に述べたソース結晶による面方位依存性の 2～3℃ の影響も入っていると考えられる。また、(001) 面上に GaInAsP 層をエピタキシャル成長させる際に、 $\chi_P^l$  の仕込み量を、図 2-10 の (001) 面に対する値ではなく、(111) B 面に対する値に減らして実験を行った時、図 2-12 の結果と変わらないという実験結果を得たが、これは  $\Delta T = 2 \sim 3^\circ\text{C}$  でのステップ・クール法で成長させた時も、 $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  で成長させたエピタキシャル層と組成が同じということであり、 $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  以下のスーパー・クールでは影響差がないという彼らの結果と一致している。同様に、Antypas らも、(111) A 面と (111) B 面基板上に、同じ組成の溶液から同時に成長を行い、Ga の分配係数が (111) A 面で大きく、(111) B 面上で As の分配係数が大きいことを示している。Hsieh らや Antypas らは、いずれも同じ組成を持つ溶液が、いかなる面方位を持つ InP 基板に対しても、その温度でちょうど飽和していると考えているものであり、これに対して、本研究では、ソース結晶に対する溶液の面方位依存性まで考慮しているので、より精密な議論をしているということが出来るであろう。

このような固相の面方位依存性は、InP 基板上への GaInAs 3 元混晶エピタキシャル成長でも報告が出るようになってきており<sup>16)</sup>、多くの多元混晶液相成長においても存在するものと考えられる。この混晶の成分の分配係数が面方位依存性を持つ事実は、面方位によって核生成に異なっ



た影響を与える溶液の拡散効果によると考えられ、この拡散効果は成長速度の違いと結びついて  
いる。実際、前に述べたように、このGaInAsP 混晶の成長速度は、(001) 面上のほうが  
(111) B 面上よりもかなり速い。

また、図 2-12 の結果において特徴的なことは、エピタキシャル層の格子定数が(001) 面上  
でも(111) B 面上でも、液相の仕込み量  $x_{\text{Ga}}$  に対して、ほぼ直線的に変化していることである。  
Stringfellow は、GaAs 基板上にGaInP を成長させる際、ある範囲の組成の溶液から成長さ  
せた固相は、GaAs 基板と同じ格子定数を持つ組成に自然になってしまう現象を観測している  
(lattice-latching 現象)<sup>17)</sup>。InP 基板上のGaInAs 成長においても、竹田らは、GaInP より  
も狭い範囲ではあるが、同じような latching 現象を観測している<sup>18)</sup>。これに対して、この  
InP 基板上のGaInAsP 成長においては、このようなことはなく、ある液相の仕込み量の範囲で、  
自然にInP に格子整合したエピタキシャル層が得られることはない。格子整合したエピタキシャ  
ル層を得るためには、正確に仕込み量を定める必要があることを確認した。

## 2.5 ダブルヘテロ構造の成長

結晶成長を行ってきたこれまでの知識をもとにして、半導体レーザ製作用のダブルヘテロ構造  
の成長を行った。このポート図を図 2-14 に示す。InP 基板がプリベークされる間に基板の表面  
からP の蒸発するのを防ぐためInP 単結晶をかぶせた。これにより、成長前にInP 基板表面のダ  
メージ層をメルトバックする量が減少した。In メルトによるメルトバックはほぼ5秒間行い、  
10~15  $\mu\text{m}$  ぐらいメルトバックした。ダブルヘテロ構造成長時の代表的な温度プロファイルを図  
2-15 に示すが、InP 閉じ込め層はスーパー・クール法で、GaInAsP 活性層はステップ・クー  
ル法で成長した。活性層の厚さは、0.2  $\mu\text{m}$  となるように(111) B 面上で20秒間、(001) 面  
上で5秒間とした。(111) B 面上にダブルヘテロ構造を作る場合には、GaInAsP 活性層を成  
長させる際、メルトの温度を安定させて一定にし、ステップ・クール法で成長させたが、そうで  
ない場合には、活性層がまったく成長しない場合も見られた。これに対して、(001) 面上の成  
長は再現性があり、活性層を成長する場合に、わざわざ温度を一定にしてステップ・クール法で  
行わず、一定の降下温度のままで成長しても、できた結晶性に差異はなかった。これは、成長時  
間が短かく、成長層も0.2  $\mu\text{m}$  厚と薄いためである。n-InP の閉じ込め層を成長させたのち、  
n-InP のメルトが完全にワイプ・オフされずに一部残った場合、次のGaInAsP 活性層用メルト  
に混ざって、均一な活性層の成長を妨げてしまう。そこで、GaInAsP 活性層用メルトに近い組

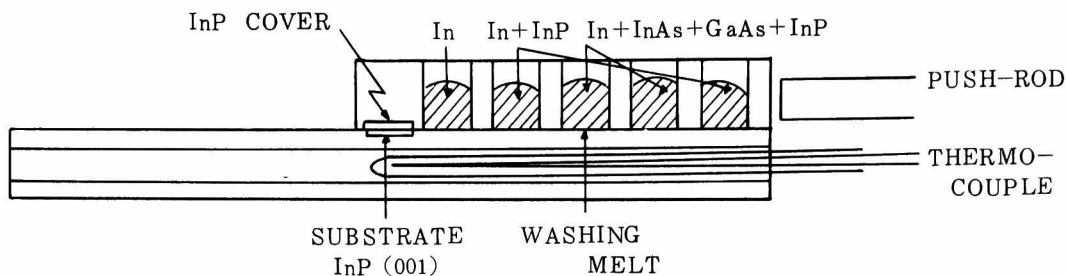


Fig.2-14 Structure of the boat and slider for the growth of GaInAsP/InP double-heterostructure.

図 2-14 GaInAsP/InP ダブルヘテロ構造成長のためのボート構造

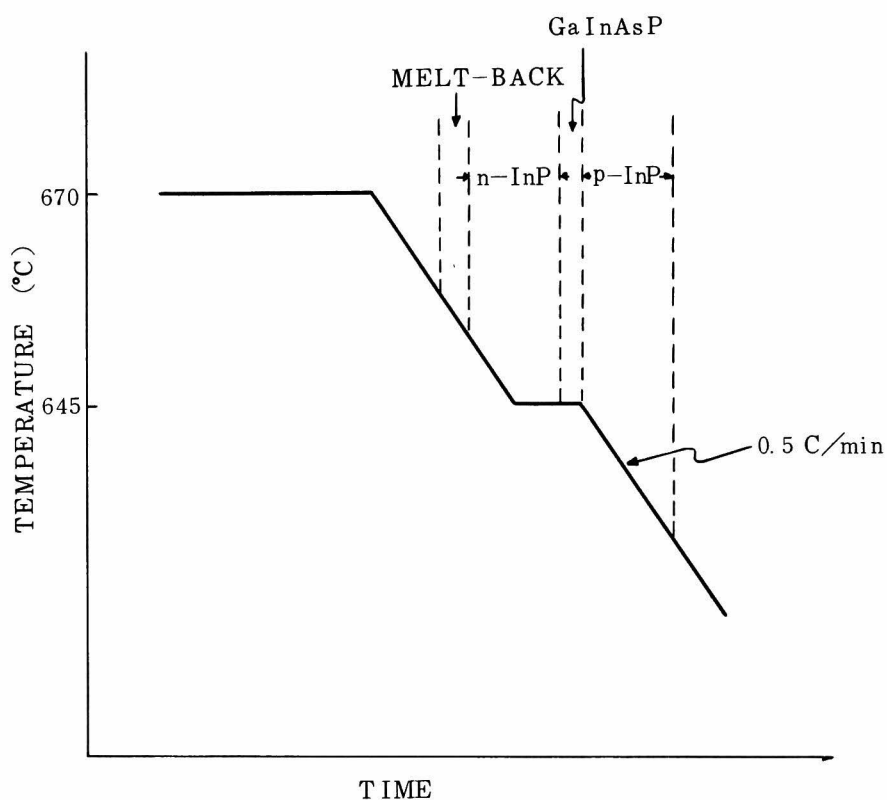


Fig.2-15 Temperature profile for the growth of double-heterostructure.

図 2-15 ダブルヘテロ構造成長のための温度プロファイル

成を持ち、645℃の飽和温度を持ついわゆる「ウォッシング・メルト（washing melt）」を導入した。これにより、均一な組成を持つ活性層を再現性よく成長させることができた。表 2-3 に InP に格子整合する GaInAsP 活性層を成長させる仕込み量と、そのウェーハから製作したレーザの発振波長を示してある。

表 2-3 活性層の 4 元メルトの組成とダイオードの発振波長の関係

Table 2-3 Relation between the quaternary melt composition for the active layer and the lasing wavelength of diodes.

MELT COMPOSITION (ATOMIC %)				LASING WAVELENGTH ( $\mu\text{m}$ )	
				(111) B	(001)
Ga	In	As	P		
0.36	96.21	3.0	0.43	1.15	—
0.55	95.13	4.0	0.32	1.23	—
0.77	94.49	4.5	0.24	1.30	—
0.63	94.59	4.5	0.28	—	1.25
0.80	94.08	4.9	0.22	—	1.29 ~ 1.30

p-InP 層のドーパント (dopant) には, Zn を使用したが, Zn は固相中の拡散速度が大きいので, p-InP 層を成長中に Zn が下の GaInAsP 中に拡散し, はなはだしい場合には, n-InP 中まで拡散して, pn 接合の場所が活性層中にならないことになる。これは, 一種のリモート・ジャンクション・ヘテロ構造 (remote junction heterostructure)<sup>19)</sup> であるが, このようなウエーハから製作したレーザは, 電流しきい値が普通のレーザに比べて 2 倍以上となった。これに対して, 図 2-16 のように活性層の上にノンドープの n-InP 層を 0.2 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  成長させた後 p-InP

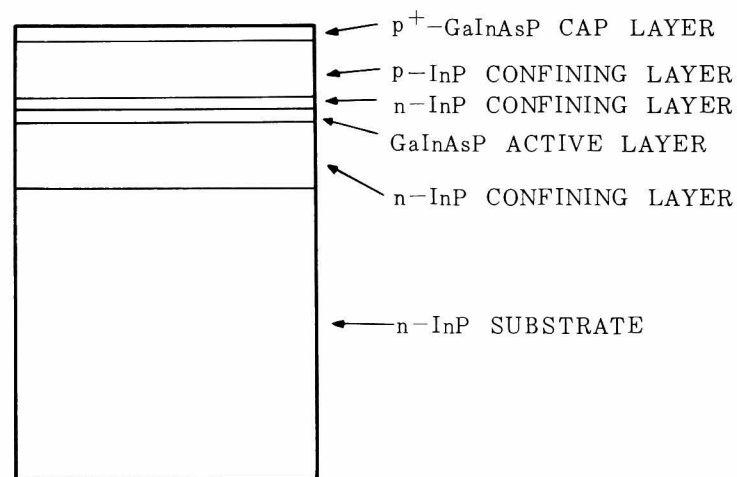


Fig. 2-16 A schematic diagram of a remote-junction laser.

図 2-16 リモート・ジャンクション・レーザの構造

閉じ込め層を成長させたりモート・ジャンクション・ヘテロ構造から製作したレーザは普通のレーザとほぼ同じしきい値電流を持っていた。このことから、活性層中にZnが拡散すると活性層の結晶性を損い、電流しきい値をあげると考えることができる。このZnの拡散は、このダブルヘテロ構造から製作したレーザや発光ダイオードの自然放出光の半値幅にも影響を与える。図2-17は、p-InP中のZn濃度を $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 程度にドーピング（dope）したDHウェーハより作った裏面発光ダイオードからのスペクトル（spectrum）を示すが、半値幅が、ピーク（peak）波長 $1.20 \mu\text{m}$ のもので $90 \text{ nm}$ 、 $1.26 \mu\text{m}$ のもので $115 \text{ nm}$ とGaAs系発光ダイオードのものに比べてかなり広い。これに対して、Znの濃度を $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度に下げて成長させたダブルヘテロ構造で、ピーク波長 $1.3 \mu\text{m}$ で半値幅 $80 \text{ nm}$ の発光ダイオードを得ている。これらの活性層のドーピング（doping）濃度が増えると自然放出光の半値幅が広くなる傾向はWrightらによっても確認されている<sup>20)</sup>。不純物のドーピングなどの条件が同じならば、半値幅は近似的に波長のほぼ

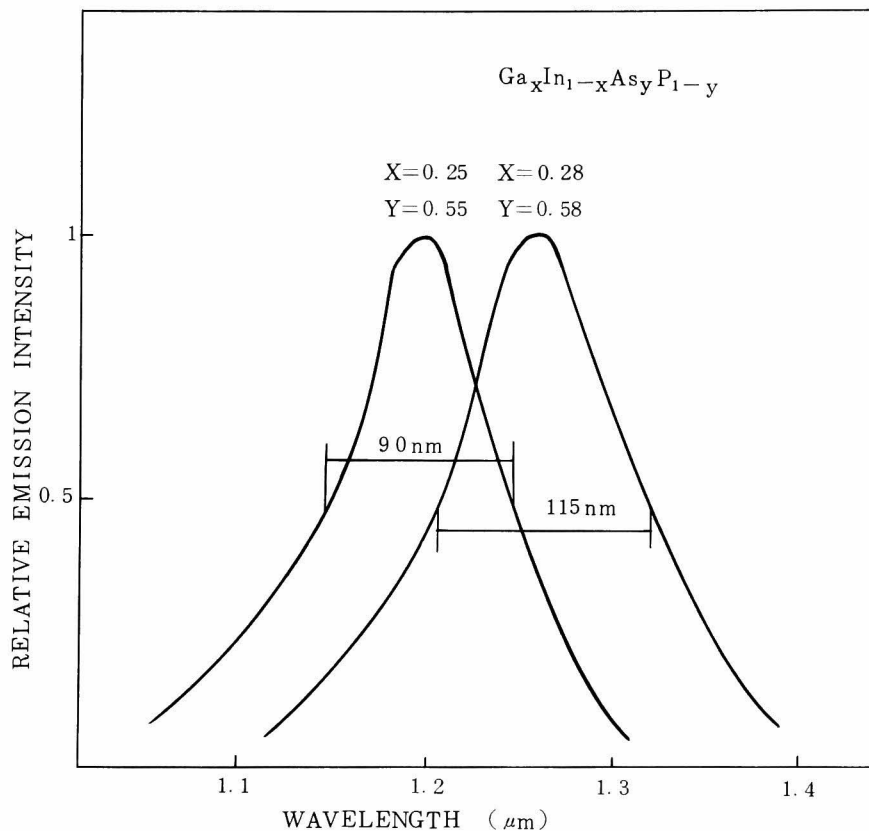


Fig. 2-17 Spontaneous emission spectra of the lasers. The emission was observed from InP substrates.

図 2 -17 レーザの自然放出光スペクトル

2乗に比例するので、究極的にはGaAs (30~35 nm)のほぼ2倍の広さになるものと考えられる。

このダブルヘテロ構造の評価は重要な問題であるが、これはホトルミネッセンス・トポグラフ<sup>21)</sup>(photoluminescence topograph)を用いた。図2-18にその系を示すが、励起用のYAG光

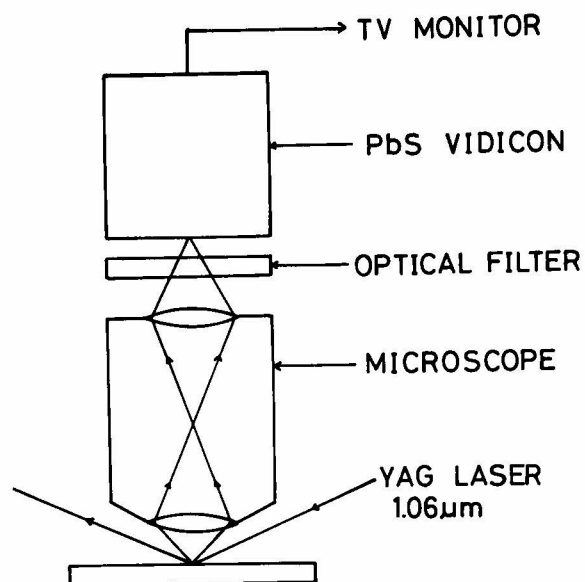


Fig. 2 -18 Schematic diagram of photoluminescence topography measurements apparatus.

図2-18 ホトルミネッセンス・トポグラフ装置

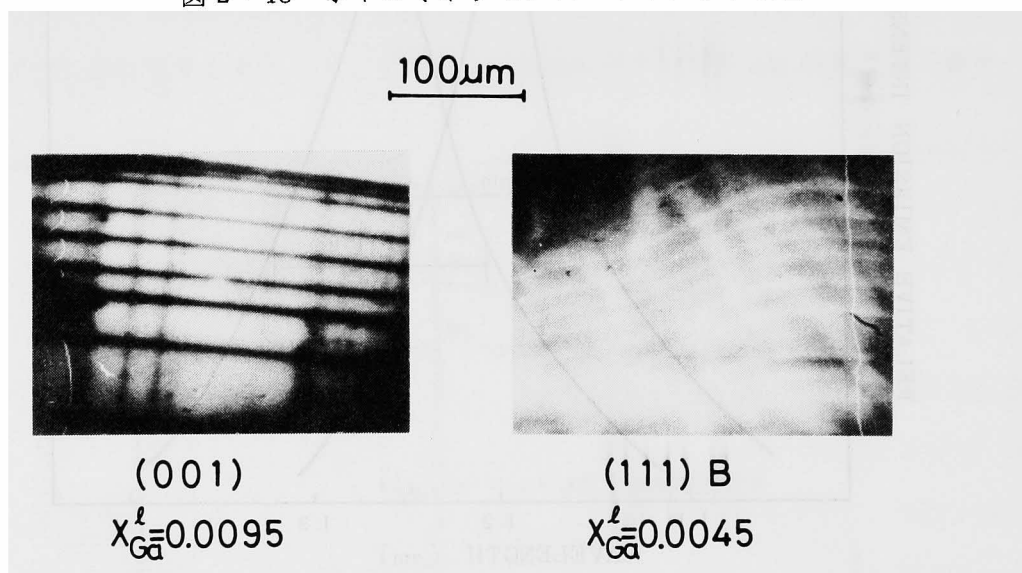


Fig. 2 -19 Photoluminescence topographies of the double heterostructure grown on (001) and (111) B InP substrates

図2-19 InP (001) 面と (111) B 面基板上に成長させたダブルヘテロ構造のホトルミネッセンス・トポグラフ

(1.06  $\mu\text{m}$ )がInP閉じ込め層を通過して活性層を励起し、その発光の様子を赤外線用のTVカメラ (camera) でTVモニター (monitor) 上に写して観測した。これにより、InP閉じ込め層上からは分からないGaInAsP活性層の様子をよく調べることができた。図2-19 (a) は、格子定数のかなりずれた ( $\Delta a/a = 0.6\%$ )活性層を成長させたDHウェーハのホトルミネッセンス・トポグラフの例であるが、ミスフィット転位が非発光部としてはっきり写っている。また、図2-19 (b) は、(111) B面上のほぼ格子整合した活性層の例であるが、ミスフィット転位はないものの、モホロジーがあることがわかる。また、このパターンより活性層のモホロジーと上のInP層のモホロジーが異なった方向にあるのがわかる。このように、ホトルミネッセンス・トポグラフはダブルヘテロ構造の表面の観察からはわからない貴重な情報を与えてくれる。

## 2.6 ま と め

本章では，レーザ用結晶を液相成長法により得るための方法と，それに関して，InP基板上のGaInAsP液相成長に生じる特有の問題を中心に述べてきた。本章で得られた結果を以下に示す。

- 1) 実験に用いたInP基板の品質を，透過X線トポグラフ，反射X線トポグラフ，化学エッチングなどの手段により明らかにし，まだ改善すべき点が多いことを示した。
- 2) 結晶成長の指針とした状態図を作り，それをもとにしてGaInAsP混晶エピタキシャル膜の成長条件の確立を計った。ここで示したレーザ用結晶を得るための手順は，このGaInAsP混晶以外の材料についても有効であり，多元系混晶の液相成長を取扱っていく1つの指針を示したものと考ええる。
- 3) ステップ・クール法とスーパー・クール法により成長させたエピタキシャル膜の結晶性について調べ，ステップ・クール法のほうが優れていることを明らかとした。
- 4) InP基板上へのGaInAsP混晶成長において，飽和法で求めた液相線は，用いたソース結晶InPの面方位に依存していること，また，この液相線を使って成長させた固相も基板面方位依存性を持っていることを明らかとした。
- 5) ダブルヘテロ構造の成長法とその評価法について示し，良好なレーザを得るための基本技術を示した。

特に，4)に示した液相成長の基板面方位依存性は，このInP基板上のGaInAsP成長についてだけでなく，広く，2元－3元，2元－4元などのヘテロ界面を液相成長で作ろうとすると，必ず生じてくる問題である。今後，多くの混晶系ヘテロ界面について，同様の現象が見い出されるであろう。そのとき，ここで用いた飽和法による液相線の決定と，目視法によるものとの差異について，熱力学の基礎にまでさか登った根本的な検討が必要になってくるものと考えられる。

## 第 2 章

- 1) J. R. Knight, D. Effer and P. R. Evans, Solid State Electron., 8, 178 (1965)
- 2) H. Nelson, RCA Rev., 24, 603 (1963)
- 3) J. R. Arthur and J. J. Lepore, J. Vac. Sci. Technol. 6, 545 (1969)
- 4) M. B. Panish, S. Sumski, and I. Hayashi, Met. Trans., 2, 795 (1971)
- 5) K. Sugiyama, H. Kojima, H. Enda, and M. Shibata, Japan. J. Appl. Phys., 16, 2197 (1977)
- 6) G. H. Olsen, C. J. Nuese, and M. Ettenberg, Appl. Phys. Lett., 34, 262 (1979)
- 7) Y. Seki, H. Watanabe, and J. Matsui, J. Appl. Phys., 49, 822 (1978)
- 8) M. Ilegems and M. B. Panish, J. Phys. Chem. Solids, 35, 409 (1974)
- 9) K. Nakajima, T. Kusunoki, K. Akita, and T. Kotani, J. Electrochem. Soc., 125, 123 (1978)
- 10) M. Feng, L. W. Cook, M. M. Tashima, T. H. Windhorn, and G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett., 34, 292 (1979)
- 11) B. de Cremoux, 1978 Symposium on GaAs and Related Compounds (Institute of Physics, London 1979), pp. 52
- 12) K. Oe and K. Sugiyama, Appl. Phys. Lett., 33, 449 (1978)
- 13) P. L. Moon, G. A. Antypas, and L. W. James J. Electron. Mater., 3, 635 (1974)
- 14) J. J. Hsieh, M. C. Finn, and J. A. Rossi, 1976 Symposium on GaAs and Related Compounds (Institute of Physics, London, 1977), Chap. 1 pp. 37
- 15) G. A. Antypas and L. Y. L. Shen, Ref. 14, Chap. 2, pp. 96
- 16) S. B. Hyder, G. A. Antypas, J. S. Esher, and P. E. Gregory, Appl. Phys. Lett., 31, 551 (1977)  
T. P. Pearsall, R. Bisaro, R. Ansel, and P. Merenda, Appl. Phys. Lett., 32, 497 (1978)  
G. A. Antypas, Y. M. Houn, S. B. Hyder, J. S. Esher, and P. E. Gregory, Appl. Phys. Lett., 33, 463 (1978)  
T. P. Pearsall, M. Quillec, and M. A. Pollack, Appl. Phys. Lett., 35, 342 (1979)
- 17) G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys., 43, 3455 (1972)



- 18) Y. Takeda and A. Sasaki , J. Cryst. Growth, 45 , 257 (1978)
- 19) T. Kobayashi and Y. Furukawa , I E E E J. Quant. Electron., QE—15, 674 (1979)
- 20) P. D. Wright , Y. G. Chai , and G. A. Antypas , I E E E Electron Devices, ED—26, 1220 (1979 )
- 21) R. Ito, H. Nakashima , and O. Nakada , Japan. J. Appl. Phys., 12 , 1272 (1973)

## 第3章 ダブルヘテロエピタキシアル層の構造

### 3.1 はじめに

半導体結晶上に格子定数の異なったエピタキシアル層を成長させると、格子不整合があるために、ミスフィット転位 (misfit dislocation) の発生、反りの発生とともに、結晶格子の変形が起ることは一般の半導体でよく知られている。つまり、結晶成長時ヘテロ界面で成長層は下の結晶の影響を受け、横方向の格子定数を相手の格子定数に近づけるように成長する。この結晶格子の変形については、今まで液相成長のガーネット膜<sup>1)</sup>や、GaAs 基板上の気相成長による GaInAs<sup>2)</sup>について詳しく調べられている。GaInAsP 混晶のような4元系混晶の特徴は、禁制帯幅と格子定数のある範囲で任意に独立に設定することができることにある。このような格子整合の容易な GaInAsP/InP の4元・2元混晶系においても、格子不整合の GaInAsP 層と InP 層ヘテロ界面の格子変形の様子や、ミスフィット転位が生じない格子不整合の範囲を知ることは、この系の基本的性質を理解する上で大切である。この章では、実際のデバイスとして用いる n-InP 層、GaInAsP 活性層、p-InP 層のダブルヘテロ構造について測定した結果について述べる<sup>3)</sup>。

### 3.2 格子変形

#### 3.2.1 測定方法

ここで測定した GaInAsP 層は InP に近い格子定数を持っているので、その X 線回折ピークの分離のために、X 線回折 2 結晶法によるロッキング・カーブ (rocking curve) の測定を行った。線源として  $\text{CuK}\alpha_1$  を使用し、第1結晶に InP の (004) 面を使った。その配置図を図 3-1 に示す。

GaInAsP も InP と同様立方晶の結晶格子を持っていると考えられるので、格子歪が存在せずに完全なエピタキシアルの関係が成立しているとすれば、基板とエピタキシアル層の各々に対応する結晶面同志は全て平行のはずである。しかし、エピタキシアル層の格子がゆがんでいたり、互いに傾いて成長していたり、あるいは、この両方の現象が同時におきていたりすればこの関係は成立しない。一般によく行われる (001) 面上の (004) 面のような対称な回折を使用した X 線回折の測定では、(001) 面と垂直な方向の格子定数だけしか測定することはできない。従っ

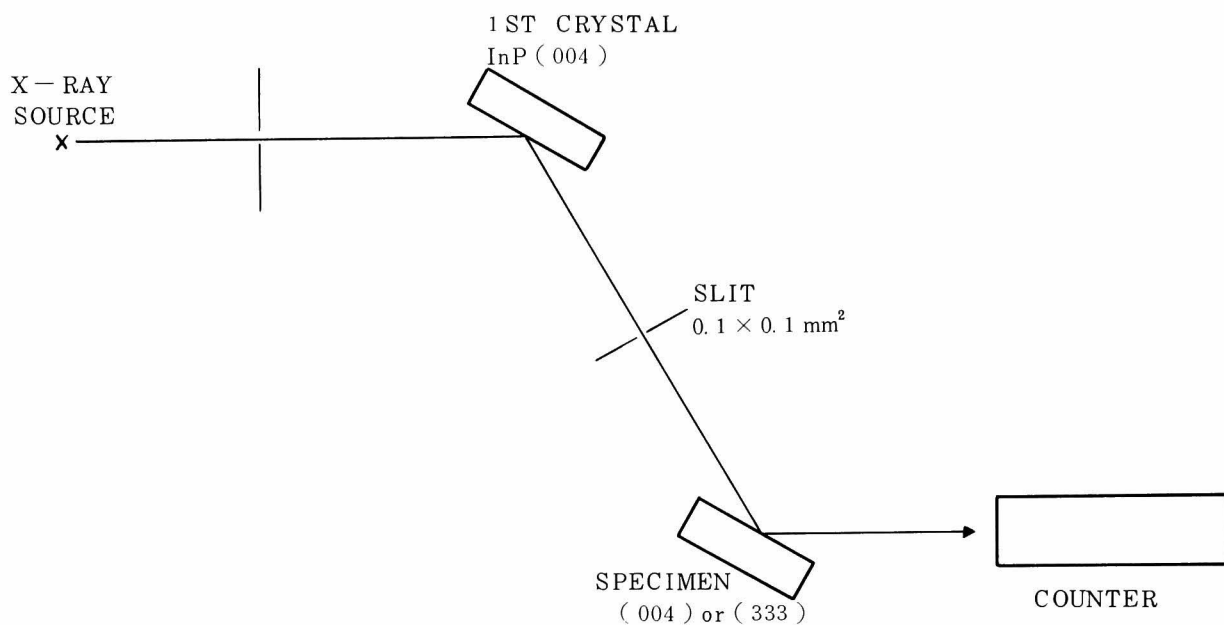


Fig. 3 - 1 Schematic diagram of the X-ray double-crystal diffraction measurement.

図 3 - 1 X線回折 2 結晶法の配置図

て、成長面と平行方向の格子定数を測定するためには非対称な面の回折を利用する。簡単のために基板にこれと格子定数の異なるエピタキシャル薄膜が一層成長した構造を考えると、非対称の回折に対する 2 個の配置は、図 3 - 2 のように考えられる。ここで  $\theta$  と  $\varphi$  は  $(hkl)$  面のブラッグ角 (Bragg angle) と  $(hkl)$  面と表面のなす角をそれぞれ示している。エピタキシャル薄膜と基板による 2 つの回折ピーク間の角度は、薄膜と基板の格子面間の傾き  $\Delta\varphi$  と格子面間隔の差  $\Delta d$  に依存している。図 3 - 2 において、 $(hkl)_A$  を X 線の入射角が  $\theta + \varphi$  の時の配置に対する回折とし、 $(hkl)_B$  をもう一方の配置に対する回折とすると、回折ピーク間の角度は A 配置と B 配置に対して

$$\Delta\theta_1 = (\theta_1 - \theta_2) + \Delta\varphi \quad (3-1)$$

$$\Delta\theta_2 = (\theta_1 - \theta_2) - \Delta\varphi \quad (3-2)$$

ここで、 $\theta_1, \theta_2$  はおのおの基板と薄膜に対する格子面のブラッグ角を示す。式 (3 - 1), (3 - 2) より

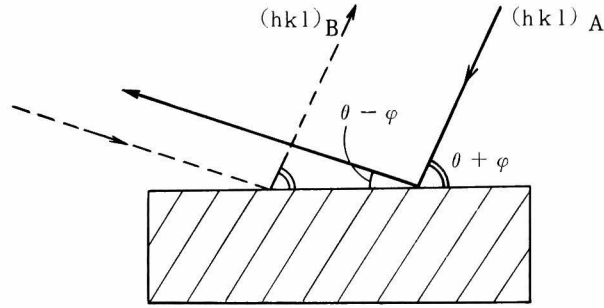


Fig. 3-2 X-ray asymmetric diffraction using the identical plane.  $(hk l)_A$  diffraction stands for the setting in which the incident angle of X-ray beam is  $\theta + \varphi$   $(hk l)_B$  diffraction stands for another setting.  $\theta$  and  $\varphi$  are the Bragg angle of the  $(hk l)$  plane and the angle between the  $(hk l)$  plane and the surface, respectively.

図 3-2 X線の同一面に対する非対称回折

$$(\theta_1 - \theta_2) = \frac{1}{2} (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2) \quad (3-3)$$

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2} (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) \quad (3-4)$$

を求めることができる。ここで式 (3-3) の  $(\theta_1 - \theta_2)$  は基板と薄膜の格子定数が異なっていることによる回折角度の差  $\Delta\theta$  を意味する。つまり

$$\Delta\theta = \frac{1}{2} (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2) \quad (3-5)$$

そして、 $\Delta\theta$  は、ブラッグの法則を微分することにより得られる式 (3-6) で薄膜と基板の格子面間隔の差  $\Delta d$  に関係づけられる。

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta (\Delta\theta) \quad (3-6)$$

さて、 $\Delta a^\perp$  と  $\Delta a''$  をそれぞれ、エピタキシャル層表面に垂直な方向と水平な方向のエピタキシャル層の格子定数、 $a_s$  を立方晶の基板の格子定数として

$$\Delta a^\perp = a^\perp - a_s \quad (3-7)$$

$$\Delta a'' = a'' - a_s \quad (3-8)$$

と表わされる。そして、 $\Delta d/d$  を  $\Delta a^\perp$ 、 $\Delta a''$  で表わすと

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{h^2 + k^2 + l^2} \left[ (h^2 + k^2) \frac{\Delta a''}{a_s} + l^2 \frac{\Delta a^\perp}{a_s} \right] \quad (3-9)$$

また、 $\Delta\varphi$  も  $\Delta a^\perp$  ,  $\Delta a''$  で次のように表わされる

$$\Delta\varphi = \cos\varphi \cdot \sin\varphi \left( \frac{\Delta a^\perp}{a_s} - \frac{\Delta a''}{a_s} \right) \quad (3-10)$$

式(3-9)を2つの異なる格子面に適用することにより、 $\Delta a^\perp/a_s$  と  $\Delta a''/a_s$  が分離して得られることがわかる。

### 3.2.2 試料用結晶

実験に用いたダブルヘテロ構造は、2.3節で述べたような一般的なスライド・ボート式液相成長法により、300  $\mu\text{m}$  厚の(001) InP基板上に成長させた。基板面方位の精度は、 $\pm 0.5$  度以内、基板のエッチピット密度は、 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であった。成長層はSnドーパのInP層 ( $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ , 8  $\mu\text{m}$  厚)、ノンドープのGaInAsP層 (0.4  $\mu\text{m}$  厚)、ZnドーパのInP層 ( $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ , 2  $\mu\text{m}$  厚)から成っている。2つのInP層はスーパー・クール法により、それぞれ30分間、5分間成長させた。4元のGaInAsP層は、2.4節で述べたように正確に5℃過飽和のメルトから20秒間ステップ・クール法により成長させた。GaInAsP層の厚さは、走査電子顕微鏡により観察し、すべてのウェーハで、 $0.4 \pm 0.04 \mu\text{m}$  であることを確認した。格子変形の様子を正確に知るためには、ウェーハのどの部分でも同じ格子定数を持つ均一なGaInAsPエピタキシャル層を得ることが重要である。このために、2.5節で述べたいわゆるウォッシング・メルトを導入し、メルトの混入を防ぐよう配慮した。

### 3.2.3 結 果

図3-3にある試料の(004)面と(115)面の2方向に対するロッキング・カーブの例を示してある。強いピークがInP基板とInPエピタキシャル層からの回折に対応しており、弱いピークがGaInAsPエピタキシャル層からのものである。この2つのピーク以外は存在せず、メルトの混合等により生ずる組成の異なる層は存在しないことがわかる。

表3-1は、このウェーハ中の任意に選んだ3カ所でのロッキング・カーブ中のInPとGaInAsP層に対するピークの角度差を示したものであるが、どこの場所の角度差もほぼ一定であり、このGaInAsPエピタキシャル層の組成が均一であることがわかる。GaInAsPエピタキシャル層の格子不整合による格子変形の様子を、3.2.1項で述べたように、図3-4で示すように考える。

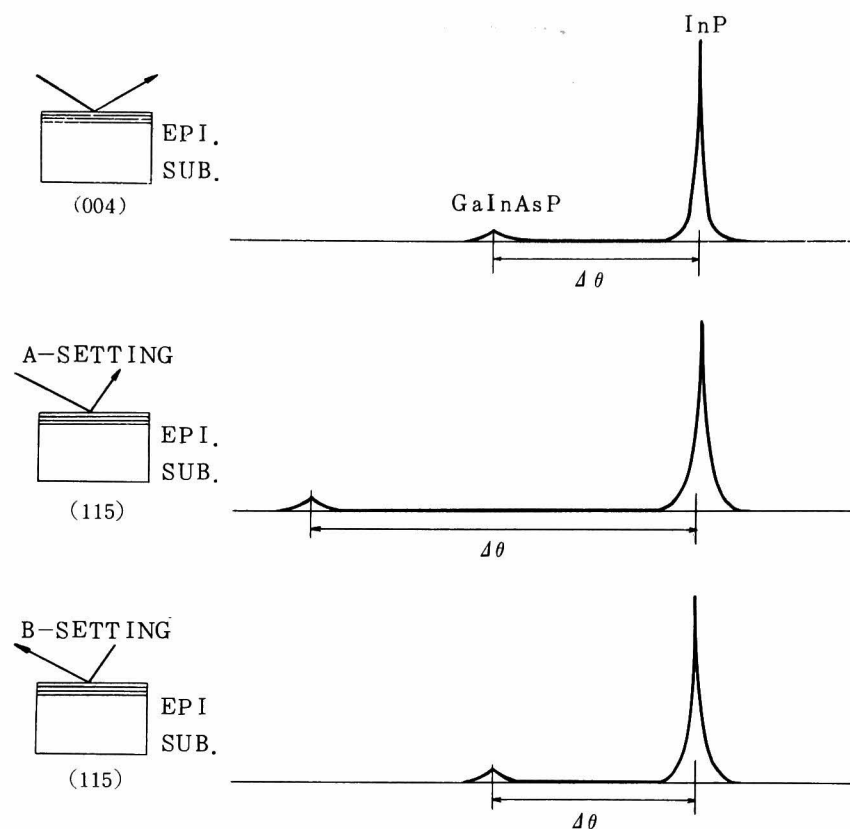


Fig. 3 - 3 CuK $\alpha_1$  rocking curves (004) and (115) A- and B-setting reflections.

図 3 - 3 (004) 面と (115) 面の A - 配置と B - 配置に対する CuK $\alpha_1$  のそれぞれのロッキング・カーブ

表 3 - 1 DH ウェーハの任意に選んだ 3 点での InP 層と GaInAsP 層のロッキング・カーブにおけるピーク間角度。活性層は  $\chi_{Ga}^l = 0.050$  のメルトから成長させたものである。

Table 3 - 1 Angular spacings between peaks of the InP layer and those of the GaInAsP layer in rocking curves in three places selected randomly in the wafer for  $\chi_{Ga}^l = 0.0050$ .

(004) (sec)	(115) A-setting (sec)	(115) B-setting (sec)
-385	-710	-380
-385	-705	-380
-390	-710	-390

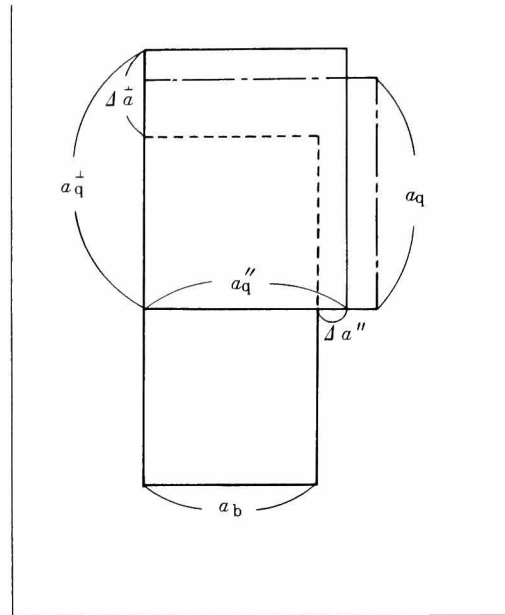


Fig. 3 - 4 Schematic representation of stress-free and deformed lattice.

図 3 - 4 歪のない格子と変形した格子の状態

ここで、 $a_q^\perp$ と $a_q''$ はGaInAsP層のウェーハ表面に垂直な方向と平行な方向の格子定数であり、 $a_q$ は歪のない状態でのGaInAsP結晶の格子定数である。また、 $a_b$ はInPの格子定数を示している。図3-5は4元成長用メルトのGaの仕込み量 $\chi_{Ga}^L$ と、GaInAsP 4元層-InP層間の格子不整合( $\Delta a^\perp/a_b$ ,  $\Delta a''/a_b$ )との関係を示している。縦方向の格子定数 $a_q^\perp$ は液相中のGa濃度の増加と共に減少するが、横方向の格子定数 $a_q''$ は、InPの格子定数にほぼ等しく留まっている。また、ウェーハを90度傾けて測定しても同じ結果が得られ、GaInAsP格子とInP格子の間に傾きのないことも確認された。これらの結果から、このGaInAsP/InPダブルヘテロ構造において、GaInAsPエピタキシャル層とInP層の格子が界面でコヒーレント(coherent)につながり、そのため4元エピタキシャル層の格子がテトラゴナル(tetragonal)に弾性変形していることを示している。このGaInAsP/InPダブルヘテロ構造の格子変形の様子を図示すると、図3-6のようになる。このような格子変形の様子を他の半導体のものと比べてみると興味深い。液相成長でGaAs基板上に成長させたAlGaAsエピタキシャル層についても同様の測定がなされており、本研究の結果と同じように、ヘテロ界面での格子不整合が格子変形のみによって緩和されている<sup>4,5)</sup>。このGaAs/AlGaAsヘテロ接合は、本質的に格子不整合の小さな系であるために、格子不整合の範囲を変えて、格子変形の様子を調べることはできない。これに対し、GaInAsP/InPヘテロ接合では、自由に格子不整合の範囲を変えて測定することが可

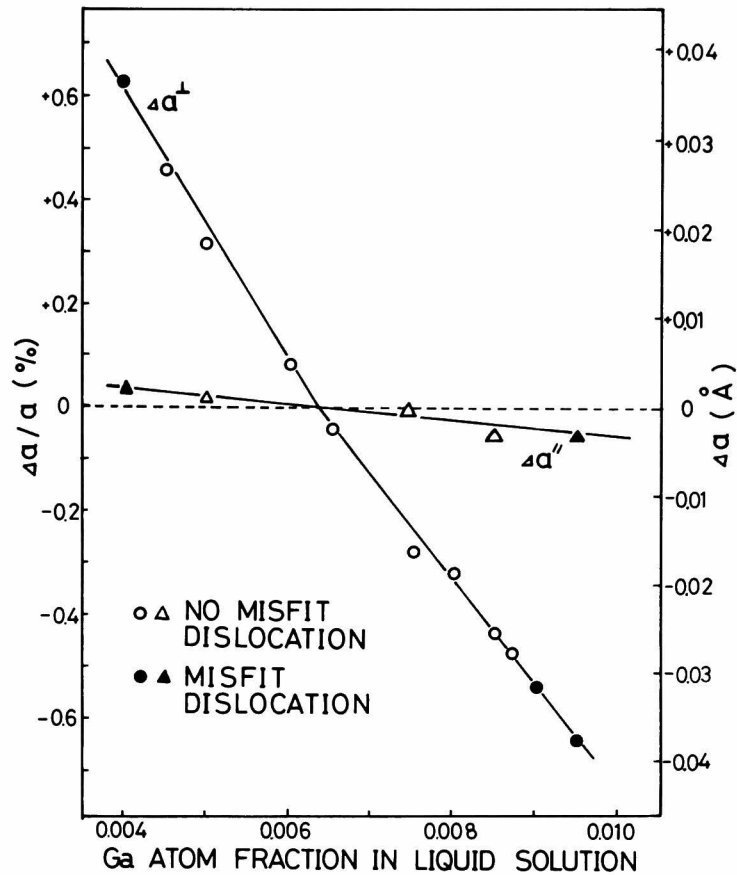


Fig. 3 - 5 Lattice mismatches ( $\Delta a/a$ ) as functions of growth solution composition  $x_{\text{Ga}}^{\text{L}}$ ,  $\Delta a^{\perp}$  (○●) shows the mismatch for the lattice constant normal to the wafer surface and  $\Delta a^{\parallel}$  (△, ▲) show that parallel to the wafer surface. ○, △ indicates the wafer free from misfit dislocations while ●, ▲ indicates the wafer with misfit dislocations.

図 3 - 5  $x_{\text{Ga}}^{\text{L}}$  に対するエピタキシャル層の格子不整合の変化

(○●) ウエーハ表面に垂直な方向の格子不整合

(△▲) ウエーハ表面に平行な方向の格子不整合

能であり、図 3 - 5 に示すように、ミスフィット転位が入った試料 ( $x_{\text{Ga}}^{\text{L}} = 0.004$ ,  $0.0090$ ,  $0.0095$ ) の測定結果においても、ウエーハ表面に平行な格子定数は、InP にほぼ等しく留まり、その格子変形の様子に変化はない。これは GaInAsP/InPDH ウエーハでは、ミスフィット転位の発生により少ししか格子不整合が緩和されていないことを示すものである。気相成長で GaAs 基板上に成長させた GaInAs エピタキシャル層では、これとは異なり、格子不整合による歪



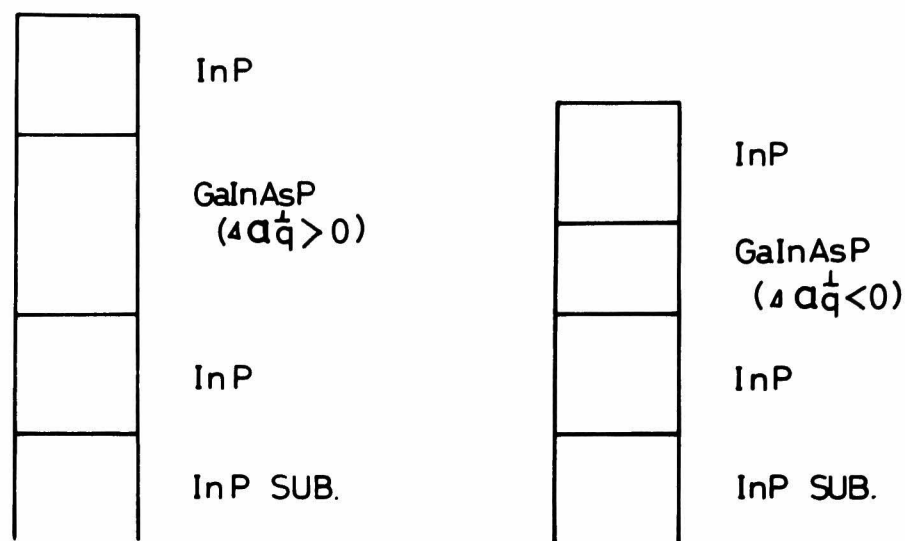


Fig. 3 - 6 Schematic representation of the lattice deformation in GaInAsP/InP DH wafer.

図 3 - 6 GaInAsP/InP DH ウェーハの格子変形の様子

の多くはミスフィット転位により緩和され、格子変形による緩和は 2 割ぐらいに留まることが報告されている。また、この GaAs 上の GaInAs エピタキシャル層では、結晶格子の変形以外に、反りが生じその大きさには結晶方位による異方性があること、基板結晶表面の結晶方位に関連してミスオリエンテーション (misorientation) が生じること、などが明らかとなっている<sup>2)</sup>。これらの格子不整合の緩和機構は、液相成長と気相成長で異なっており<sup>6)</sup>、今後、様々な種類の結晶系について、これらの測定が行われ、格子不整合緩和の機構が明らかになってゆくものと思われる。

### 3.3 ミスフィット転位

GaInAsP/InP ダブルヘテロ構造において、GaInAsP 4 元層の格子定数変化によるミスフィット転位の有無を調べるため、X 線透過トポグラフを観察した。一般に、ヘテロ構造を持つエピタキシャルウェーハのように格子定数の異なった結晶層をもつウェーハはバイメタル (bi metal) と同様に湾曲する。このようなウェーハをラングカメラ (Lang camera) でトポグラフ観察する場合、結晶の一部しか X 線の回折が起らずウェーハ全体のトポグラフの撮影が困難となる。すなわち、ラングカメラでは特性 X 線 ( $K\alpha_1$  線) をスリット (slit) 系で分離し、平行性をよくして試料に入射しているため、入射 X 線ビーム (beam) の角度広がり は 1 ~ 2 分程度である。

従ってウェーハの曲率がそれ以上のときはX線回折の起る結晶領域に制限が生じる。このような問題を解決するため、発散した単色X線 ( $K\alpha_1$  線) ビームが用いられる。この発散ビームは湾曲モノクロメータ (monochromator) により実現できる。これにより取り出された  $K\alpha_1$  線ビームは約  $1^\circ$  ( $\sim 2 \times 10^{-2}$  rad.) の発散角を有するため、この角度範囲内の湾曲を持つウェーハならば結晶自身が自動的に回折条件を選択するので、ウェーハの全面にわたって回折を満足させることができる。DH ウェーハを、アズ・グロウン (as grown) の状態 ( $\sim 300 \mu\text{m}$  厚) で透過X線トポグラフを撮影したところ、X線の異常透過現象を起こさず撮影できなかった。これは InP 基板の厚さ方向に多くの転位が含まれるためと考えられる。そこで InP 基板側を研磨し、ウェーハを  $\sim 100 \mu\text{m}$  厚にして観察を行った。ミスフィット転位のタイプ (type) を調べるために種々のX線回折ベクトル (vector)  $\mathbf{g}$  でX線トポグラフを撮ったが、図 3-7 に  $\mathbf{g}_{220}$  の回折ベクトル方向に対して測定した場合の方法を図示する。バーガース・ベクトル (Burgers vector)  $\mathbf{b}$  と回折ベクトル  $\mathbf{g}$  の間で

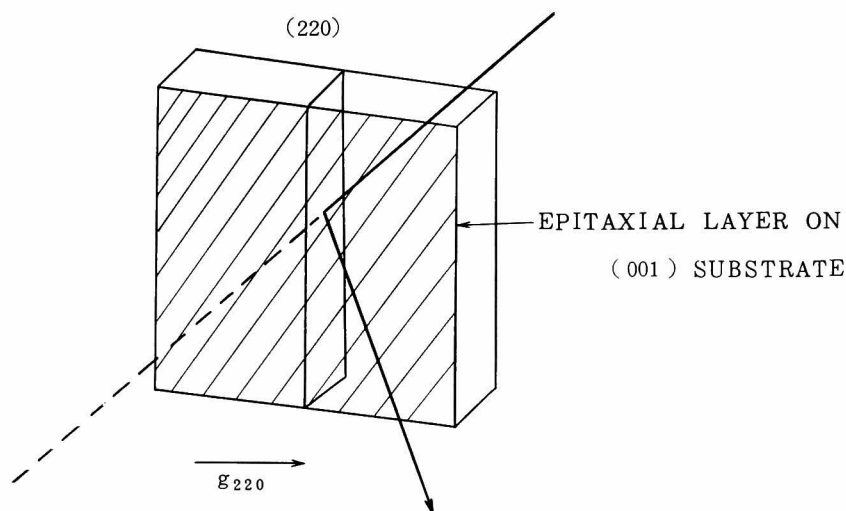


Fig. 3-7 Methods of X-ray transmission topograph with  $\mathbf{g}_{220}$  X-ray diffraction vector.

図 3-7  $\mathbf{g}_{220}$  X線回折ベクトルを持つX線透過ポトグラフの測定法

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$$

の関係が成立するとき転位のコントラスト (contrast) が消滅する。図 3-8 は、液相中の Ga の仕込み量  $x_{\text{Ga}}^{\text{I}}$  が 0.004 モルのメルトから成長させた GaInAsP 層を持つウェーハについての X

線透過トポグラフの例を示すが、 $\langle 110 \rangle$ 方向に平行なミスフィット転位が四角格子状に並んでいるのがわかる。そして、これらの転位像は、 $g_{220}$ 、 $g_{2\bar{2}0}$ 、 $g_{040}$ 、 $g_{400}$ のいずれのX線回折ベクトルに対しても消滅せず、“60°タイプ”であることが判明した。

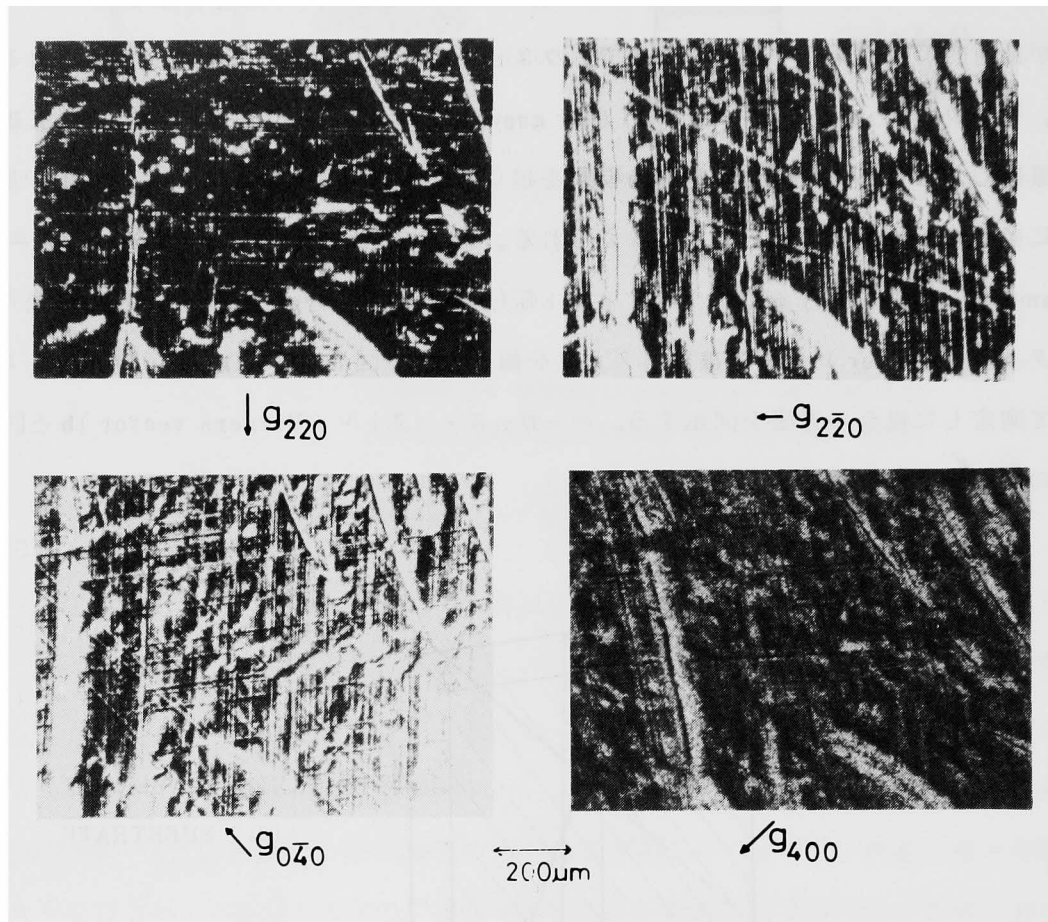


Fig. 3-8 X-ray transmission topographs of the wafer of  $x_{Ga}^L = 0.0040$

図 3-8  $x_{Ga}^L = 0.0040$  の試料のX線透過トポグラフ

DHウエーハ中のミスフィット転位は、図3-5に黒点で示されているように、GaInAsPとInP間の(001)面格子間隔の格子不整合 $\Delta a^\perp/a_b$ が、 $5 \times 10^{-3}$ 以上の時に観測された。白点はミスフィット転位のないウエーハを示している。

成長温度での界面のミスフィット転位の発生は、格子不整合と層膜厚の関数であり、ミスフィット転位発生のための臨界膜厚と格子不整合 $f$ は、次の式で関係づけられる<sup>7)</sup>。

$$h_c = \frac{b \{ 1 - \nu \cos^2 \alpha \}}{8 \pi f (1 + \nu) \cos \lambda} \left[ \ln \left( \frac{h_c}{b} \right) + 1 \right] \quad (3-11)$$

ここで $\nu$ はポアソン比， $\alpha$ は界面でのバーガース・ベクトル $\mathbf{b}$ と転位線の線分とのなす角， $\lambda$ はすべり面と界面の交差線に垂直な界面内での方向と $\mathbf{b}$ のなす角である。この式(3-11)は，基板上にエピタキシャル層が一層あるシングルヘテロ構造の解析に対するものである。この場合に当てはめるためには，第1層と第2層間のミスフィット歪の緩和が成長温度で第3層の成長時間に比べて十分に速い必要がある。緩和の時定数 $\alpha$ はMatthewの式より<sup>7)</sup>，

$$\alpha = \frac{2 G b^3 \rho (1+\nu) \cos \Phi \cdot \cos^2 \lambda \cdot D_0 \exp \left( -\frac{U}{k_B T} \right)}{(1-\nu) k_B T} \quad (3-12)$$

ここで， $G$ は剛性率， $\Phi$ は層表面とすべり面に垂直な方向のなす角， $\rho$ は転位線の密度， $D_0 \times \exp(-U/k_B T)$ は転位中心の拡散係数である。 $G = 4.6 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ ， $\nu = 0.35$ ， $\rho = 10^4/\text{cm}^2$ ， $\cos \lambda = \frac{1}{2}$ ， $\cos \Phi = \sqrt{\frac{2}{3}}$ ， $\exp(-U/k_B T) = \exp(-0.78/0.0795)^{7)}$ ， $\frac{D_0}{k_B T} b^2 = 4.1 \times 10^{-4}$ ， $b = 4.15 \text{ \AA}$ を使用して， $\alpha = 3.64 \text{ sec}^{-1}$ の値が得られ，緩和が十分速く，式(3-11)がこの場合にも適用できることがわかる。

無歪なGaInAsPとInP間の格子不整合の値 $f$ と縦方向の格子定数の差 $\Delta a^\perp$ との関係は，付録の式(付-8)に求めたように，次のように表わすことができる。

$$f = \frac{a_a - a_b}{a_b} = \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot \frac{\Delta a^\perp}{a_b} \quad (3-13)$$

図3-8の試料に対しては， $b = 4.15 \text{ \AA}$ ， $\nu = 0.35$ <sup>8)</sup>， $\Delta a^\perp/a_b = 0.005$ ， $\cos \lambda = \cos \alpha = 1/2$ を使い， $f = 0.0024$ となり， $k_c$ は $550 \text{ \AA}$ と計算される。 $\Delta a^\perp/a_b = 0.005$ に対する実験値の $0.4 \text{ }\mu\text{m}$ は理論値のほぼ7倍であり，ミスフィット転位のできないウエーハの格子不整合の範囲は，実験値が理論値のほぼ2.5倍であるGaAlAsP/GaAsヘテロ接合に比べてかなり広いと考えられる<sup>9)</sup>。このように，ミスフィット転位がこの系において発生しにくいということは，3.2節で述べたごとく格子不整合の緩和が大部分格子変形によってなされていることと合せて，この系がフレキシブルであることを示しており，このGaInAsP/InPレーザ素子が劣化しにくいという事実との関連で注目される。

ミスフィット転位のないDHウエーハから作ったダイオードは，すべてレーザ発振を示したが，ミスフィット転位のあるDHウエーハから作ったダイオードからは発振特性は得られなかった。また，GaInAsP層とInPの格子不整合が非常に大きい時( $\chi_{\text{Ga}}' \leq 0.003$ ，or  $\chi_{\text{Ga}}' \geq 0.011$ モル)，均一なGaInAsPエピタキシャル層は得られなかった。

### 3.4 ま と め

GaInAsP ダブルヘテロ構造における GaInAsP 混晶の格子変形の様子と，DH ウェーハでのミスフィット転位の有無と格子不整合の関係を調べた。GaInAsP 層と InP 層間の格子定数（ウェーハ表面に垂直方向）の格子不整合が  $5 \times 10^{-8}$  以下のときは，ヘテロ界面にミスフィット転位は観測されなかった。また，この格子不整合が  $6.4 \times 10^{-8}$  以下の範囲では，ミスフィット転位の有無にかかわらず，GaInAsP 層の格子はテトラゴナルに変形して，横方向の格子定数を InP のそれにほぼ等しく保つように留まることがわかった。

### 第 3 章

- (1) T. Hattanda and A. Takada, Japan J. Appl. Phys., 12, 1104 (1973).
- (2) H. Nagai, J. Appl. Phys., 45, 3789 (1974).
- (3) K. Oe, Y. Shinoda, and K. Sugiyama, J. Appl. Phys., 33, 962 (1978).
- (4) K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima, and I. Sakuma, Phys. Stat. Sol., (a) 31, 255 (1975).
- (5) S. Kishino, M. Ogirima, T. Kajimura, and K. Kurata, J. Cryst. Growth, 24/25, 266 (1974).
- (6) G. H. Olsen and R. T. Smith, Phys. Stat. Sol., (a) 31, 739 (1975).
- (7) J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, J. Appl. Phys., 41, 3800 (1970)  
J. W. Matthews, J. Vac. Sci. Technol., 12, 126 (1975).
- (8) W. A. Brantley, J. Appl. Phys., 44, 534 (1973). M. Neuberger, Handbook of Electronic Materials (IFI/Plenum, New York, 1971), Vol. 2.
- (9) G. A. Rozgoni, P. M. Petroff, and M. B. Ponish, J. Cryst. Growth, 27, 106 (1974).

## 第4章 レーザの製作とその特性

### 4.1 はじめに

3章までに述べてきた方法により、特性のよいレーザを得るための基本となる、ダブルヘテロ構造ウェーハの成長条件などが明らかとなった。良好な特性を持つレーザ・ダイオード (laser diode) を作製するには、このDH構造エピタキシャル成長技術の確立とともに作製されたウェーハに対する歪の少ないプロセス技術、特にストライプ化技術の確立が必要である。ストライプ化の方法として、GaAs / AlGaAs DHレーザの場合と同様の技術が使われてきたが、GaAs / AlGaAs 系材料に比べてGaInAsP / InP系材料は各プロセスで損傷を受けやすく、この損傷が発振特性に大きな影響を与える。また、InPはp形の良い抵抗性電極を得るのが困難といわれ、再現性のよい電極製作技術は、この系のレーザを実用化する上で大きな問題である。

本章では、GaInAsP / InP DHレーザの製法とその発振特性について述べる。まず、製法では、プロセスの基本技術として、エッチング (etching)、SiO<sub>2</sub> スパッタ (sputter) 蒸着、Zn 拡散、抵抗性電極付けを取りあげ、InP系材料の特質に注目しつつ各技術の確立を計った。また、この基本技術をふまえて、各種ストライプ構造の試作を行ない、プロセス上の問題点を明らかにし、その解決と最適化を進めた。このようにして製作したレーザは、再現性よく室温連続発振を行ない、伝送用光源として良好な特性を示した。また、SiO<sub>2</sub> 膜をZn 拡散用マスクに使用した場合、プレーナ・ストライプ・レーザの特性がストライプ幅にどのように依存しているかを示し、プロセス中の歪の影響が、このGaInAsP / InPレーザではGaAs / AlGaAs レーザよりも大きいこと、15  $\mu$ m 幅のレーザで高性能の素子が得られたことについて述べる。また、狭ストライプ幅のレーザのプロセス歪を軽減するために、InPのエピタキシャル膜をZn 拡散用マスクとする新しいプロセスを開発し、レーザ・ダイオード製作に応用した結果、狭ストライプ幅のレーザの発振特性が改善された。この発振特性について、今までに行なわれている理論解析と対比させながら述べる。

本章の最後に、本研究で製作したレーザを使って行った長距離・大容量光伝送実験についても簡単に触れる。

## 4.2 プロセス技術

### 4.2.1 エッチング

エッチング技術は、半導体表面の清浄化、無歪加工の手段としてよく用いられる。本研究では、結晶表面の清浄化、特に点状の残留 In の除去、 $\text{SiO}_2$  スパッタ蒸着等によるダメージ層の除去、多層エピタキシャル結晶の表面層の厚み制御、などを目的としてエッチングを行なった。

InP のエッチング液は、ブロム・メタノール系、塩酸系などがよく使われるが、塩酸系はエッチピットが出やすく面が荒れやすいのに対して、ブロム・メタノール系は容易に鏡面が得られる。従って、InP のエッチングには、ブロム・メタノールをおもに用いた。実験は、(001)面に成長させた DH 構造ウエーハを用い、5% のブロム・メタノールを使用し、搅拌することなく行なった。またエッチ深さの測定は、フェリシアン化カリウム (4 g)、水酸化カリウム (6 g)、水 (50ml) の混合液を用いて 5 秒間ステンエッチ (stain etch) することにより行った。その結果、図 4-1 に示すようにエッチ時間に対してエッチ量が比例する良好な結果が得られた。ただし、これより深いエッチングの場合は、比例するかどうかわからない。深いエッチングが必要な場合は、この範囲をこえないように一定時間エッチングした後、いったんエッチング液の外に出し、蒸留水で洗浄した後、またエッチングするという方法をとった。またエッチング液の新鮮度、温度 (15~20℃) 等が、多少変化しても結果に大きな違いはなかった。

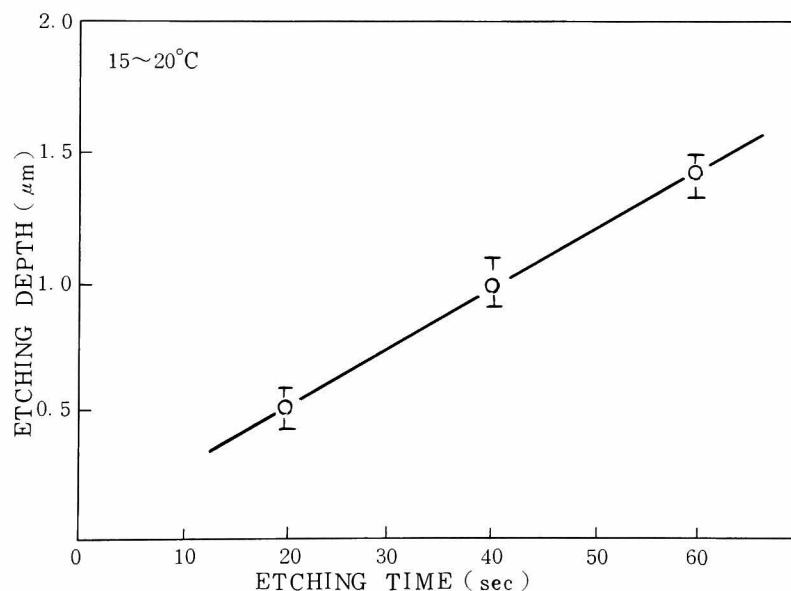


Fig. 4-1 Etching depth vs etching time of InP

図 4-1 InP の 5% Br メタノール (搅拌なし) によるエッチ速度



GaInAsPのエッチング液は、ブロム・メタノール系・硝酸系などがありどちらも鏡面が得られるが、本研究では、材料選択性のある硝酸系を採用した。硝酸系は、GaInAsPをエッチするが、InPをエッチしない。この選択性を利用すると、InP上のGaInAsP層に部分的にInPの上面まで達する小さい穴をあけることができ、その穴の底を基準にしてGaInAsP層の厚さを制御してエッチングできる。エッチ速度の実験には、DH構造の上にもう一層エピタキシャル成長させたGaInAsPキャップ層を用い、エッチング液は、硝酸のみでは試料が酸化しやすいため、硝酸3，弗酸1，水2の容量混合比をもつ液を使用し、無攪拌で行なった。またエッチ量の測定は上述のGaInAsPキャップ（cap）層にあらかじめ底まで達する穴をあける方法を用い、干渉顕微鏡で段差を見ることにより行なった。その結果を図4-2に示すが、エッチ量はエッチ時間に比例していた。このエッチング液は、比較的温度依存性が大きいので注意して行なう必要がある。

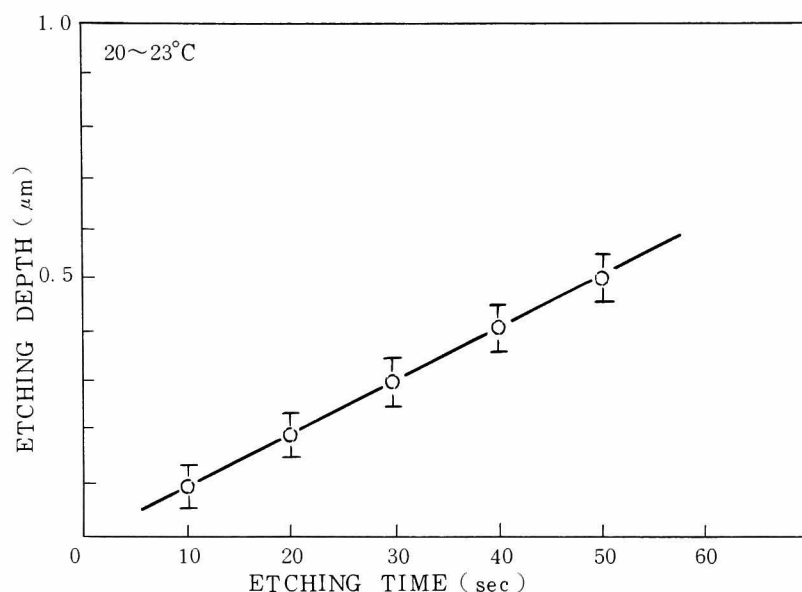


Fig. 4-2 Etching depth vs. etching time of  $\text{Ga}_{0.21}\text{In}_{0.79}\text{As}_{0.47}\text{P}_{0.53}$

図4-2  $\text{Ga}_{0.21}\text{In}_{0.79}\text{As}_{0.47}\text{P}_{0.53}$  の  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2$

（容積比，攪拌なし）によるエッチ速度

GaInAsPキャップ層を用いた $\text{SiO}_2$ ストライプ・レーザ，プレーナ ストライプ・レーザなどを製作する際， $\text{SiO}_2$ スパッタ蒸着によるダメージ層を，ストライプ部分をエッチすることにより除去する必要がある。このエッチ液としては，前述したように硝酸系，ブロム・メタノール系などがあるが，ブロム・メタノールは，エッチング形状に面方位依存性があり，平坦でないため

拡散の際好ましくないので、硝酸系を用いた。実験は、GaInAsP キャップ層の上にスパッタ蒸着により  $\text{SiO}_2$  (300 Å) をつけ、フォト・エッチングにより  $\text{SiO}_2$  にストライプ状に穴あけした試料を用い、濃硝酸で無攪拌で行なった。また測定には干渉顕微鏡を用いた。その結果、図 4-3 に示すようにストライプ幅が狭くなるとエッチ時間に対してエッチ量が飽和する結果が得られた。これは、エッチングを無攪拌で行なったが、実際には若干の液の対流があり、狭いストライプの場合は、対流により新しい液が運ばれてきてもストライプに入りにくいいため、飽和する結果が得られたものと思われる。

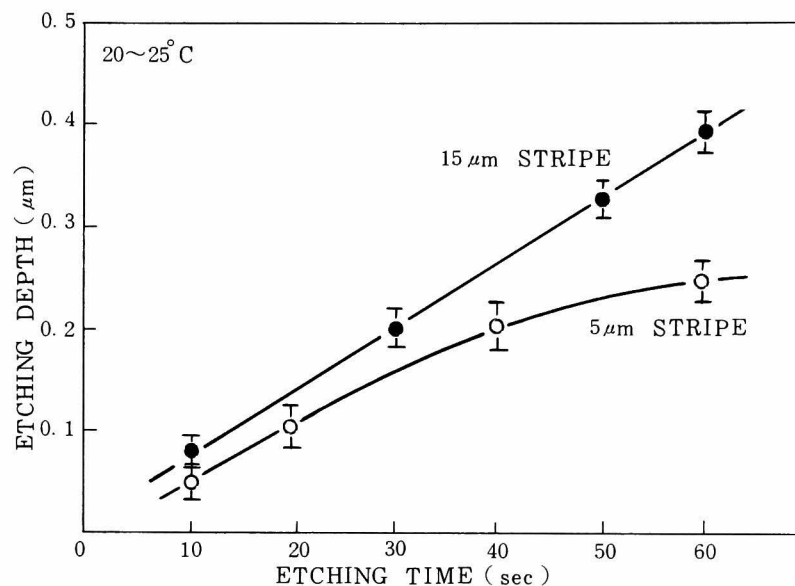


Fig. 4-3 Etching depth of stripe region vs. etching time of  $\text{Ga}_{0.21}\text{In}_{0.79}\text{As}_{0.47}\text{P}_{0.53}$ .

図 4-3  $\text{SiO}_2$  マスクを用いた  $\text{Ga}_{0.21}\text{In}_{0.79}\text{As}_{0.47}\text{P}_{0.53}$  の選択エッチ速度

#### 4.2.2 $\text{SiO}_2$ スパッタ蒸着

$\text{SiO}_2$  膜は、拡散のマスク、または局所電極用絶縁体などとして半導体のプロセス技術に広く用いられる。 $\text{SiO}_2$  ストライプ・レーザ、プレーナ・ストライプ・レーザに応用する目的で、InP バルク上に 2 種の方法のスパッタ蒸着により  $\text{SiO}_2$  膜を形成し、その性質を調べた。

まず、ピンホール (pin-hole) による電流のものを調べるために、平行平板型 (NEVA FP-21) とプレーナ・マグネトロン (planar magnetron) 型 (ULVAC SBH-1304 R) スパッタ装置を用い、 $n$ -InP ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 上に  $\text{SiO}_2$  を形成した。膜厚は、平行平板型では、300

$\text{\AA}$ ，プレーナ・マグネトロン型では，500，900，1,800  $\text{\AA}$ としてその違いを比較した。 $\text{SiO}_2$ 側にCr—Au，反対側にAu—Ge—Niを蒸着して，430  $^{\circ}\text{C}$ で熱処理し，I—V特性を測った結果を図4—4に示す。マグネトロン型によるものでは，膜が厚くなると電流もれが減るが，同じ膜厚の時，平行平板型の方が電流もれが少ない。これは，平行平板型のほうが加速電圧が大きい

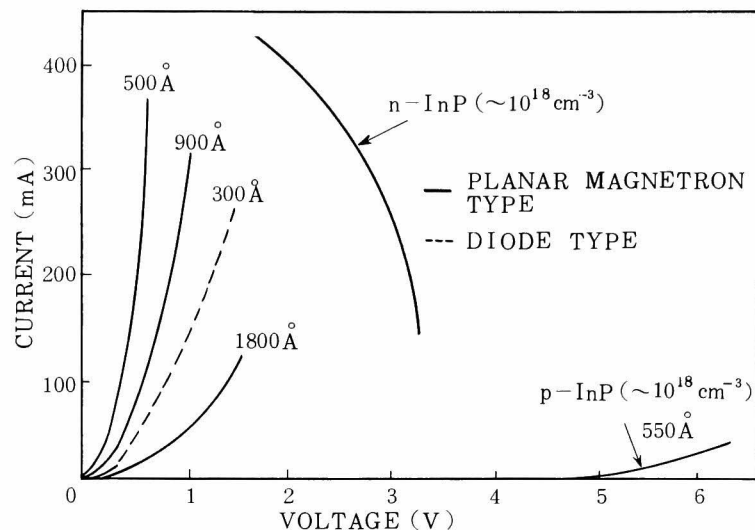


Fig. 4—4 Leak current of spttered  $\text{SiO}_2$  films

図4—4  $\text{SiO}_2$  膜の洩れ電流

ため，試料に当る電子のエネルギーが大きく，それだけ  $\text{SiO}_2$  膜が緻密になるためである。ただし，試料に当る電子のエネルギーが大きいということは，平行平板型の方が， $\text{SiO}_2$  スパッタ蒸着時における試料のダメージが大きいということである。同様の実験を p—InP ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) について行なった結果も図4—4に示す。この場合は， $\text{SiO}_2$  側は同じCr—Auをつけ，反対側にはAu—Znを用いた。図からわかるように電流もれは非常に小さかった。これは， $\text{SiO}_2$  スパッタ時に生じるダメージ層中には，ドナーが生じ，このため pn 接合や高抵抗 p 層ができて，電流が流れにくくなるためと考えられる。

このダメージ層の特性を詳しく調べるために以下に示す実験を行なった。 $1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  のキャリア濃度を持つLEC法により成長させたZnドープの(111)面p型InPを試料として用いた。ブロム・メタノール液でメカノケミカルエッチと化学エッチを行ない鏡面を得た後，平行平板型かマグネトロン型のスパッタ装置により300  $\text{\AA}$  蒸着を行なった。スパッタ条件は，30Wで30分間とした。 $\text{SiO}_2$  膜を $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 8$  (容量比)のエッチ液でInP表面から除去し

た後、表面の伝導型を熱起電力法により調べた。そしてその結果、すべての蒸着された試料で表面層はn型に変わっているのがわかった。そして、このpn接合の表面からの深さは、1%（容量比）のブロム・メタノール液で薄い層を連続的にエッチングして行き、熱起電力法で調べることで決定した。この深さの測定の精度は、 $0.02\mu\text{m}$ と推定される。試料の接合の下のカリヤ（carrier）濃度プロファイル（profile）を得るために、ある厚さの膜を1%のブロム・メタノール液でエッチして表面から取り除き、 $0.5\text{mm}$ 直径の円径マスクを通して金をエッチされた表面に蒸着して、ショットキー・ダイオード（schottky diode）を作った。試料の大きさは、ほぼ $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ で $200\mu\text{m}$ 厚であった。また、試料にスパッタリングを行なう前に、反対の面全体にAu-Znを蒸着し、 $420^\circ\text{C}$ で30秒間加熱することにより、抵抗性電極を形成しておいた。このショットキー・ダイオードでC-V測定を行ない、測定したC-Vの関係とエッチした深さから、キャリア濃度プロファイルを求めた。その結果を図4-5の1aと2aの曲線に示す。図

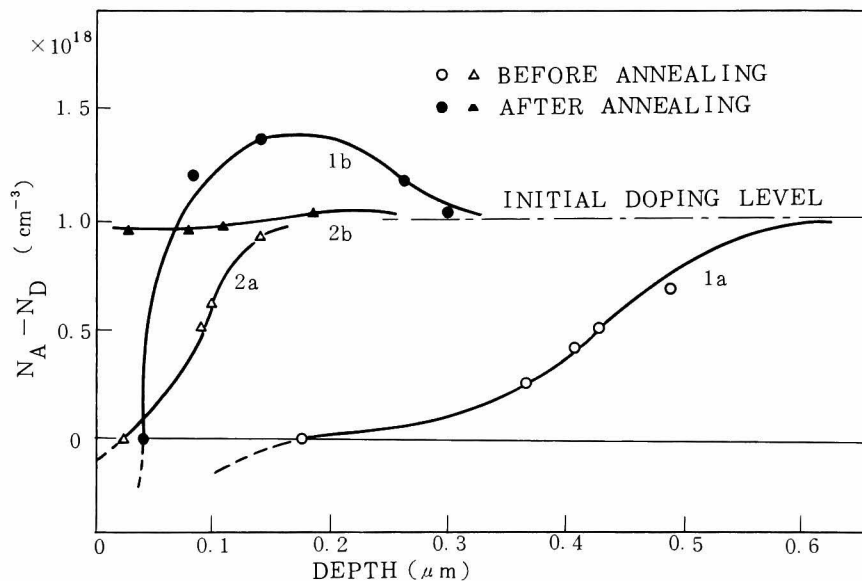


Fig. 4-5 Effects of  $\text{SiO}_2$  deposition and annealing on carrier concentration profiles of InP The annealing was carried out with deposited  $\text{SiO}_2$  film at  $535^\circ\text{C}$  for 1h in vacuum.

- (1) Deposition by diode sputtering, (1 a) before and (1 b) after annealing.
- (2) Deposition by magnetron sputtering, (2 a) before and (2 b) after annealing.

図4-5  $\text{SiO}_2$  蒸着とアニールがInP内キャリア濃度プロファイルに与える効果  
 (1) 平行平板型スパッタ (1a) アニール前 (1b) アニール後  
 (2) マグネトロン型スパッタ (2a) アニール前 (2b) アニール後

で示されているように、ダメージ層中にはドナー型の欠陥が発生し、平行平板型によるダメージの深さは、マグネトロン・スパッタによるものに比べておよそ4倍も大きい。

このスパッタ蒸着によって起こされたダメージを減少させるために、InP試料を2種の異なった方法でアニール(anneal)した。一方はSiO<sub>2</sub>膜をつけたまま真空中で、他方はSiO<sub>2</sub>膜を取り除いた後リン雰囲気中で、どちらも535℃1時間アニールした。後者の方法では、8mm径で長さ8cmの石英アンプルを真空排気し、赤リン0.5mgを試料と一緒に封入した。こうしてアニールした試料のキャリア濃度プロファイルを前と同じ方法で求めた。この場合、裏面の接触はアニール後全面に金を蒸着することにより作った。この裏面の接触の面積は、ショットキー・ダイオードのための前面の面積よりもずっと大きいので、裏面の接触はショットキー・ダイオードの逆バイアス(bias)の状態でオーミックとみなすことができる。真空中でアニールした試料に対する結果を図4-5の曲線1bと2bに示すが、表面層のダメージの回復がアニールの間に起ったことがわかる。特に、マグネトロン型スパッタによる試料では表面はp型にもどり、キャリア濃度分布は最初のドーピング・レベルではほぼ一定となった。また、リン雰囲気中でアニールした試料の結果も真空中でアニールしたものに対する結果と同じであった。このスパッタ蒸着とアニールのInP表面に対する効果を表4-1に要約する。この実験結果は、スパッタ蒸着によりイオン・インプラネーションの場合と同様にInP表面層中に過剰のドナーが作りだされることを示

表4-1 p型InPのダメージ層の厚さ

Table 4-1 Summary of thickness of damaged layers in p-InP.

TYPE OF SPUTTERING SYSTEM	THICKNESS (μm)			
	BEFORE ANNEALING		AFTER ANNEALING*	
	DAMAGED LAYER	n-TYPE LAYER	DAMAGED LAYER	n-TYPE LAYER
DIODE SPUTTERING	0.6	0.17	~0.1	≤0.05
MAGNETRON SPUTTERING	0.15	≤0.03	~0	0

\* The annealing was carried out in vacuum with the SiO<sub>2</sub> deposited films on the samples. Similar result was obtained for the sample annealed in a P ambient after removal of the SiO<sub>2</sub> films.

している<sup>1,2)</sup>。このドナー生成の機構は明らかではないが、V族の空格子点が含まれていると考えられる<sup>3)</sup>。マグネトロン型のスパッタによるダメージが平行平板型によるものと比べて小さいのは、当る二次電子の数がずっと少ないことや二次イオンなどの衝撃エネルギーが低いことによ

ると考えられる<sup>4)</sup>。平行平板型によるスパッタ蒸着後アニールした試料で、 $0.07 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の深さの層にキャリア濃度の増加が見られるが、この原因は現在明らかではない。GaAsではrfスパッタによるSiO<sub>2</sub>蒸着のキャリア濃度への効果は無視できるほど小さいと報告されており<sup>5)</sup>、InPとGaAsでのこの効果の差は、空格子点のような格子欠陥の形成エネルギーの差と関係があるかも知れない。

以上のように半導体試料にダメージを与えないという点からは、マグネトロン型が優れているが、マグネトロン型によりスパッタ蒸着されたSiO<sub>2</sub>膜ははがれやすく、プロセスの信頼性を考えて、平行平板型によりスパッタ蒸着されたSiO<sub>2</sub>膜を局所絶縁用や拡散マスクとして多く用いた。

#### 4.2.3 Zn 拡散

プレーナ・ストライプ・レーザの製作のためには、n型InP層やGaInAsP層へのアクセプタ不純物の選択拡散を行なう必要がある。また、SiO<sub>2</sub>ストライプ・レーザにおいてもオーミック抵抗値を下げるために、p<sup>+</sup>層を形成する必要がある。これらの目的のために、InP中へのZn拡散について調べた。

拡散源としては、市販のZnP<sub>2</sub>とZnおよびPの単体を用いる2通りの方法で行なったが、市販のZnP<sub>2</sub>は質の信頼性・再現性に問題があったため、主にZnとPの単体を用いた方法で行なった。この方法では、拡散源の割合や量が不適当な場合、拡散中にInP表面に液相が形成され、表面を荒らすことになるので液相を生じないようにZnとPの量を選ばなければならない。組成の決定は、Panishにより研究されたGa-As-Znの三元系状態図を参考にし<sup>6)</sup>、ZnとPの重量比で1:0.32 (Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>相当)、1:0.5、1:1 (ZnP<sub>2</sub>相当)を選んだ。空やきした石英アンブル(ampoule)にInPのかけらと共に拡散源を入れ、イオンポンプで排気し、 $3 \times 10^{-7}$  Torrで真空封入した。また試料には、電子濃度 $\sim 10^{16}$ 、および $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のn型InP(001)面を使用した。このアンブル(内容積約4 cc)を拡散炉に入れ、温度を468℃～650℃の範囲で拡散を行なった。拡散終了後、接合の深さをヘキ開面のステンエッチにより測定した。なお、拡散後、アンブルを炉中から出す時は、ウェーハ上にPなどがつかないようにアンブルの一端を湿した布で急速に冷却した。図4-6は、3種類の組成の拡散源につき、拡散温度と接合の深さの関係を示す。この結果からわかるように、1:0.5、1:1の組成の拡散源の場合には、同一の接合深さ一拡散温度特性を示す。これらの組成の場合、状態図的にみて同じ相が存在し、本質的には違いないためと考えられる。従って、Zn:Pが1:0.5、1:1の間の組成の拡散源を用いれば、

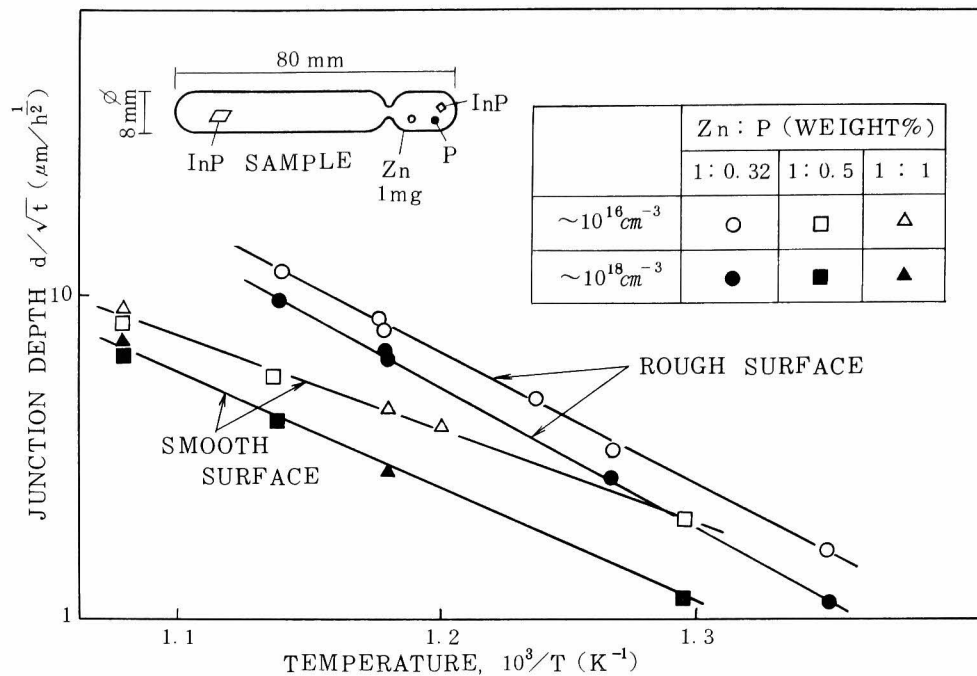


Fig. 4 - 6 Zn diffusion into InP. The diffusion was carried out for 1h using the ampoule shown in the figure.

図 4 - 6 InP 中への Zn 拡散。実験に用いたアンフルを図中に示す。

深さの再現性が良い拡散が可能となる。また、この領域では、InP 上に液相が生じないため、表面の状態も良好なものが得られる。

また、組成 1 : 0.32 の場合は、試料の表面が非常に荒れていた。この組成は、InP 上に液相ができる境界の組成であり、P が気相に蒸発するなどして、わずかでも固相（または液相）の拡散源中に P が少ない状態になると、InP 上に液相が生じ表面が荒れる。従ってこの組成は、拡散源として好ましくない。

素子製作上重要になる InP 基板中の電子濃度の接合深さに及ぼす効果も図 4 - 6 に示してある。

次に、拡散源の量と拡散深さとの関係調べるために拡散源の組成を Zn : P = 1 : 0.5（重量比）に設定し、また拡散温度、拡散時間もそれぞれ、536 °C、1 h と一定にして拡散源の量（Zn の重量で 0.1 mg ~ 2 mg）だけを変えた時の接合の深さを調べた。試料には、電子濃度  $\sim 10^{16}$  および  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の n 型 InP (001) 面を用いた。図 4 - 7 にその結果を示すが、拡散源の量が少なくなると、深く拡散されるようになり、また拡散源の量が Zn の重量で 0.3 mg 以下になると、InP 試料の表面が著しく荒れるようになった。これは次のように説明できると思われる。すなわち、拡散源が少なくなると、P がアンフル中に気相としてほとんど蒸発してしまい、残さ

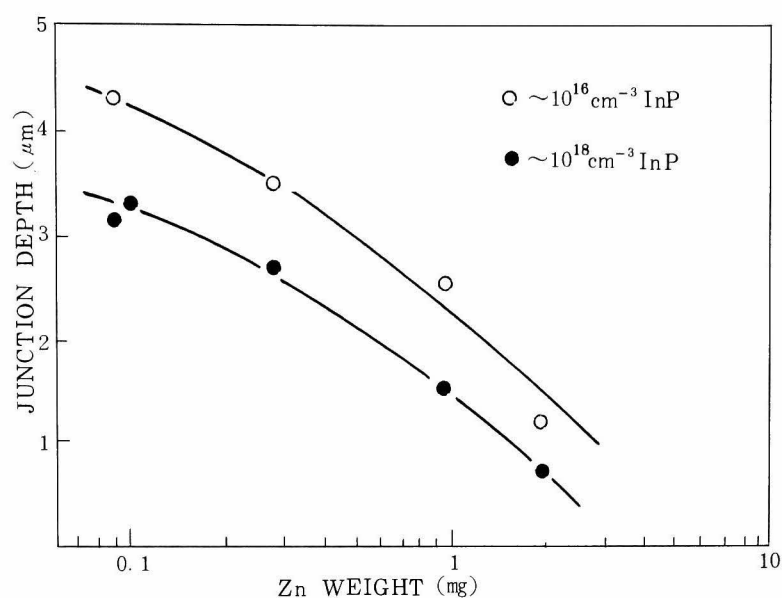


Fig. 4 - 7 Zn diffusion into InP. The diffusion was carried out for 1h at 536°C with constant weight ratio of Zn:P=1:0.5

図 4 - 7 InP 中への Zn 拡散  
Zn と P の重量比は一定 ( 1 対 0.5 ) である。

れた Zn と P の固相の割合は、Zn のほうが多くなる。本来、拡散源の組成が 1 : 0.5 の時に良好な拡散結果が得られていたものが、P が少なくなるために 1 : 0.32 (  $\text{Zn}_3 \text{P}_2$  相当 ) の組成に近づき、あるいはさらに P の少ない状態となり、深く拡散されるようになる。また 1 : 0.32 の組成より P が少なくなると InP 表面に液相を生じ、表面も当然荒れるようになる。また拡散源が多くなると熱平衡状態に達するのが遅くなり、P に対して Zn がなかなか飛ばないために接合の深さが浅くなる。この Zn 量が多い時の Zn 量依存性は、Zn と P の単体を用いるためにおこることで、化合物の  $\text{ZnP}_2$  を拡散源として用いればこのような事は少ないと思われる。

以上のような基礎データをもとにプレーナ・ストライプ・レーザ作製のための選択拡散では、拡散源の組成を Zn 1 mg, P 0.5 mg とし 530 °C で 1 h 行なうことにより、ストライプ領域を形成した。この時の拡散の深さは、用いた拡散マスクの  $\text{SiO}_2$  膜の厚さやマスクのストライプ幅に依存せず、常に一定であった。

#### 4. 2. 4 抵抗性電極形成技術

抵抗性 ( オーミック, ohmic ) 電極形成技術は、長波長半導体レーザのプロセス技術において



必要不可欠であり、素子の性能を左右する重要な技術である。良好な抵抗性電極を得るには、低抵抗となる電極材料を選定し、また熱処理時間、熱処理温度等の最適条件の確立を計らなければならない。以下にその詳細について述べる。

用いた熱処理装置には、モリブデン・ストリップ・ヒータ (molybdenum strip heater) を使い、ヒータの熱容量を小さくした。InP の熱処理を行なう場合には、表面から P が抜けやすいため、短時間で熱処理を行なう必要があり、特にこのヒータの熱容量が小さいということが重要になる。なお置換ガスには  $H_2$  10 %，Ar 90 % の混合ガスを用い、温度のモニターはクロメル－アルメル (chromel－alumel) の熱電対を用いた。図 4－8 に 430 °C まで温度をあげたときの温度プロファイルを示す。この図からわかるように熱処理の所要時間は、60 秒程度である。なお、熱処理の再現性をあげるためには電極用金属の蒸着時に基板が加熱されないように注意する必要がある。

p 型の InP への抵抗性電極材料として Cr－Au，Au－Zn を検討した。同じ条件であるならば，Au－Zn の方が低抵抗の電極を得やすいが，電極をある程度合金化させないと低抵抗にならない，また合金化させるには Zn の量を制御しなければならないなど，再現性の点で好ましくない。

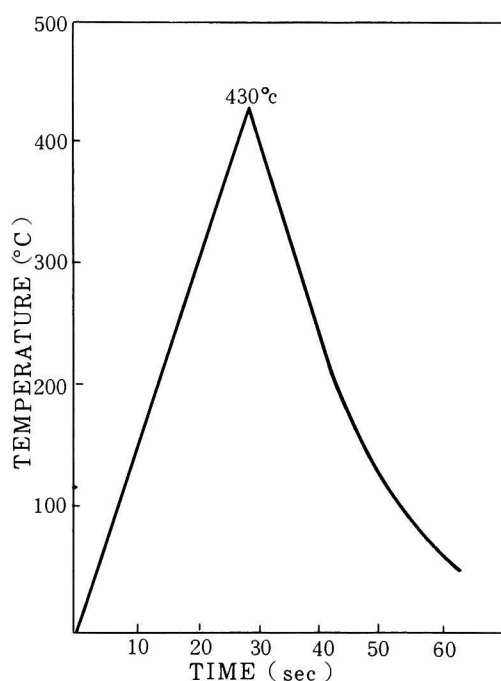


Fig. 4－8 Temperature profile of sintering for ohmic contacts.

図 4－8 抵抗性電極形成のための熱処理の温度プロファイル

い。また、たとえ良好な抵抗性電極が得られたとしても合金化層による歪により、レーザの寿命が短くなると考えられる。また、合金化層はヒートシンク (heat sink) にマウント (mount) しにくい点も問題となる。さらに  $\text{An-Zn}$  は、 $\text{SiO}_2$  などの絶縁体との付着性が弱い。以上の理由により、 $\text{Cr-Au}$  材料について主に検討をした。

$\text{Cr-Au}$  を用いた時の抵抗性電極の熱処理依存性を求めるため、以下の実験を行なった。試料には、(001) 面  $n\text{-InP}$  ( $n \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 基板の上に液相エピタキシャル成長させた  $\text{GaInAsP/InP}$  の DH 構造エピタキシャル・ウェーハを用いた。これは良好な  $p\text{-InP}$  抵抗性電極を得るにはいろいろな要素があり、 $\text{InP}$  結晶を使って実験するより実際の素子を製作する方が、有効なデータ (data) が得られると考えたからである。この試料において  $n$  側は、 $250 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  と面積が大きく、抵抗性電極も容易に得られることから、この試料の抵抗性電極の抵抗は大半  $p$  側で決まっていると考えられる。このウェーハに  $\text{Zn}$  を拡散し表面のキャリア濃度を上げた後、 $p$  側の面積をそろえるために  $\text{SiO}_2$  をスパッタ蒸着し、フォトリソ技術により直径  $60 \mu\text{m}$  の円形の穴をあけた。 $p$  側電極として  $\text{Cr}$ ,  $\text{Au}$  の順にそれぞれ  $200 \text{ \AA}$ ,  $1,700 \text{ \AA}$  真空蒸着によりつけ、また  $n$  側は  $\text{Au-Sn}$  ( $80:20$ ) を合金の状態で  $1,500 \text{ \AA}$  つけた。この試料を用いて、図 4-8 の温度のプロファイルにより最高温度  $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$  まで温度を上げて合金化し、その時の抵抗と立ち上り電圧を調べた。図 4-9 にその結果を示すが、最も抵抗が下がるのは  $420 \sim$

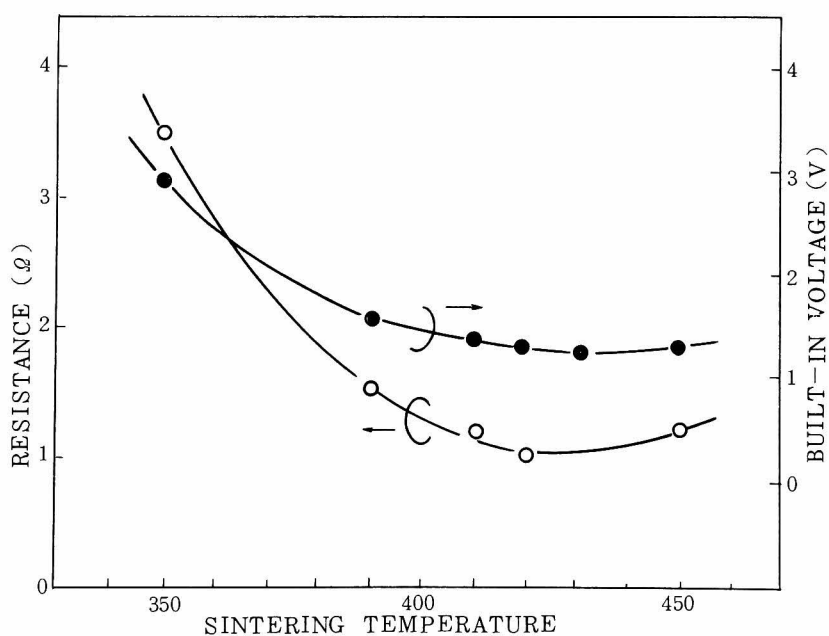


Fig. 4-9 Ohmic contact resistance of  $p\text{-InP}$  as functions of sintering temperature.

図 4-9 熱処理温度に対する  $p$  型  $\text{InP}$  のオーミック抵抗の変化

430℃であり、それ以上温度を上げると抵抗値は上昇の傾向を示す。これは、InPの表面からPが抜けて高抵抗になるためと考えられる。また立ち上り電圧についても抵抗と同様の結果が得られた。なお、この直列抵抗および立ち上り電圧はパルス（pulse）法によるI-V特性の電流300 mAのところで接線を引き決定した。

n型InPの抵抗性電極材料としては、Au-Sn（80：20重量比）、Au-Ge-Ni（80：10：10重量比）を検討した。n型InPに対してはどちらも容易に良好な抵抗性電極が得られる。従ってここでは、主にAu-Ge-Niについて抵抗性電極の熱処理温度依存性について述べ、また両方の電極材料のリード（lead）付けについて述べる。試料にはn-InP（ $n \simeq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）（001）面を用い、それを100  $\mu\text{m}$ の厚さにブ롬・メタノールで研磨した後、両面にAu-Ge-Niを1,500 Å真空蒸着によりつけ、ヘキ開で300  $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ の形状にした。この試料を前に述べた熱処理装置を用い、350℃～460℃（最高温度）の範囲で温度を変えて熱処理し、その時の抵抗値の熱処理温度依存性を調べた。その結果は、直線的な電流-電圧特性を示し、また図4-10に示すように、処理温度による抵抗値の変化は見られず、片面で0.13  $\Omega$ 程度であった。

半導体レーザにリード付けをする時、n側からリードを取り出す場合が多い。従ってn側電極の上にリードが付けやすいかどうかは重要なことである。n側電極の上にInはんだでリードを取り出す場合、Au-Sn、Au-Ge-Niとも非常に付きが悪い。これはおそらく熱圧着、超音波ボンド（bond）でも同じであろう。従ってこれらの電極材料の上にAuを蒸着して、リード付

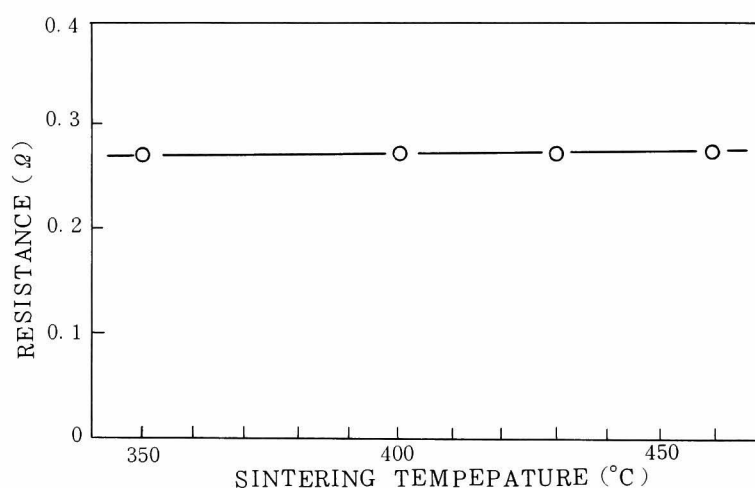


Fig. 4-10 Ohmic contact resistance of n-InP as functions of sintering temperature

図4-10 熱処理温度に対するn型InPのオーミック抵抗の変化

けを容易にした。ただしAu－Suの場合には共晶点が低いため、真空蒸着の際、手早く行なわないと合金化してしまう。

ここで述べたp側電極の形成では、p型InP閉じ込め層にZnを拡散してCr－Auを蒸着し、InP上に直接抵抗性電極を形成したが、この場合は本項で述べたような良好な抵抗性電極が得られることはまれであり、立ち上り電圧が大きくなったり、抵抗値が高い値となる場合が数多くあった。これに対してInP閉じ込め層の上にGaInAsPキャップ層をつけることにより、再現性よく低抵抗のp側電極を得ることができるようになった。これについては次項で詳しく述べる。

#### 4.2.5 ストライプ化技術

半導体レーザを実際に応用することを考えるとき、活性領域をストライプ化する技術が重要である。このストライプ構造は発振のしきい値電流を減少させ、ヒートシンクを改善し、レーザ発振のモード(mode)構造を簡単にするなどのために、素子の中の1個の空間的な発振フィラメント(filament)を選ぶことを目的として発達してきた。現在までに多くのストライプ構造が考案されているが、本研究ではSiO<sub>2</sub>ストライプ、プレーナ・ストライプ、InP拡散マスク・プレーナ・ストライプ、埋め込みストライプのストライプ構造レーザをGaInAsP／InP DH ウェーハから製作してその特性を調べた。

##### < SiO<sub>2</sub>ストライプ >

SiO<sub>2</sub>ストライプは、構造が簡単で製作方法も比較的容易なため従来からよく使われる構造である(図4-11)。(111)B面および(001)面n型InP基板( $n \simeq 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )の上に液相成長でn型InP－GaInAsP－p型InP 3層DH構造を形成したウェーハとその上にさらにもう一層p型GaInAsP 4元キャップ層を成長させたウェーハの2種類についてレーザを製作した。まず表面をエッチングする。これは結晶成長終了の際、室温にもどるまでに表面からPが抜け、高抵抗層ができていると予想されるからである。エッチングは表面がInPの場合にはブロム・メタノールを用い、4元キャップ層の場合には、硝酸3、弗酸1、水2(容量比)の混合液を用い、0.3～0.5 μm程度表面層を除去する。その後、SiO<sub>2</sub>膜をスパッタ蒸着によりつけるが、その際比較のために平行平板型とプレーナ・マグネトロン型の2種類の装置でスパッタを行なった。このSiO<sub>2</sub>膜をフォトエッチング技術によりストライプ状(15～20 μm)に窓あけし、このストライプ部分を0.1～0.2 μm程度エッチングする。これは、SiO<sub>2</sub>スパッタ蒸着時に導入されるダメージ層を除去するためである。このダメージ層は、n型となるため高抵抗層になりやすい。従って、このダメージ層を除去することは、良い抵抗性電極を得る上できわめて重要なことである。この

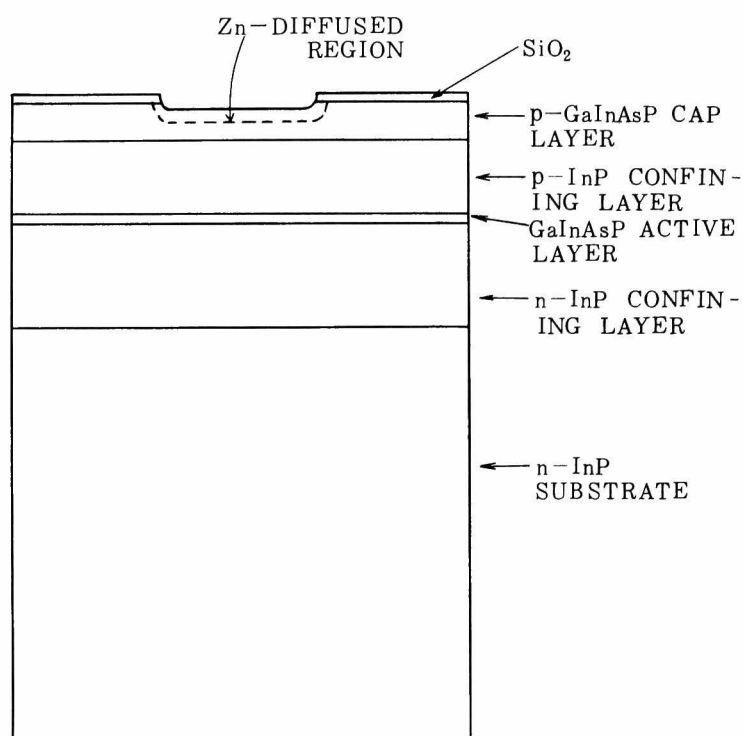


Fig. 4-11 SiO<sub>2</sub> stripe laser.

図 4-11 SiO<sub>2</sub> ストライプ・レーザの構造

ストライプ状の窓を持つ SiO<sub>2</sub> 膜を選択拡散マスク (mask) として Zn を拡散し p<sup>+</sup> 層を形成後、ブロム メタノールで基板を 100 μm 程度の厚さになるまで研磨し、p 側に Cr-Au、n 側に Au-Sn を真空蒸着した後、430 °C で熱処理を行なった。

図 4-12 に、SiO<sub>2</sub> ストライプ レーザの I-V 特性を示すが、この図からわかるように、同じようにレーザを作った場合、GaInAsP キャップ層を付けた方が良好な抵抗性電極が得やすいことがわかる。このレーザの微分抵抗は、1.5 ~ 2.0 Ω 程度であり、ウェーハ内のどの部分より取り出しても同じであった。表面が p 型 InP の SiO<sub>2</sub> ストライプ・レーザは、この図からわかるように良好な抵抗性電極が得られていない。これは、p 型 InP に対しては常に良好な抵抗性電極が得られないということではなく、4.2.4 項で述べたように低抵抗のものが得られる場合もある。しかし、すべての実験条件を同じにしたつもりでもその抵抗性電極の再現性は悪く、良好な特性が得られることは少ない。これに対して GaInAsP 4 元キャップ層を用いた場合は、再現性良くダイオードのオーミック抵抗値を下げることができ、レーザ製作上非常に有利になる<sup>7)</sup>。これは 4 元混晶では InP に比べて同じ量 Zn をドーピングしても電氣的活性なアクセプタ (acceptor) とな

る割合が高くなる<sup>8)</sup>のと、4元混晶はInPよりも表面からPが抜けるなどの影響を受けにくいと考えられる。近年、他の研究機関においてもこのGaInAsPキャップ層は多用され始め、有力な素子製作技術となっている。4元混晶は、InPに比べて熱抵抗が大きいという欠点はあるがこれが抵抗性電極に与える有用性を考えると今後もこのGaInAsPキャップ層は用いられていくものと思われる。なお、p型低抵抗性電極用として用いる $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ キャップ層(InPとは格子整合)の組成としては、 $x < 0.6$ 、 $y < 0.8$ の条件を満たすことが望ましい。

スパッタ装置の違いによる $\text{SiO}_2$ 膜の電流もれの様子も図4-12に示してある。この図より、

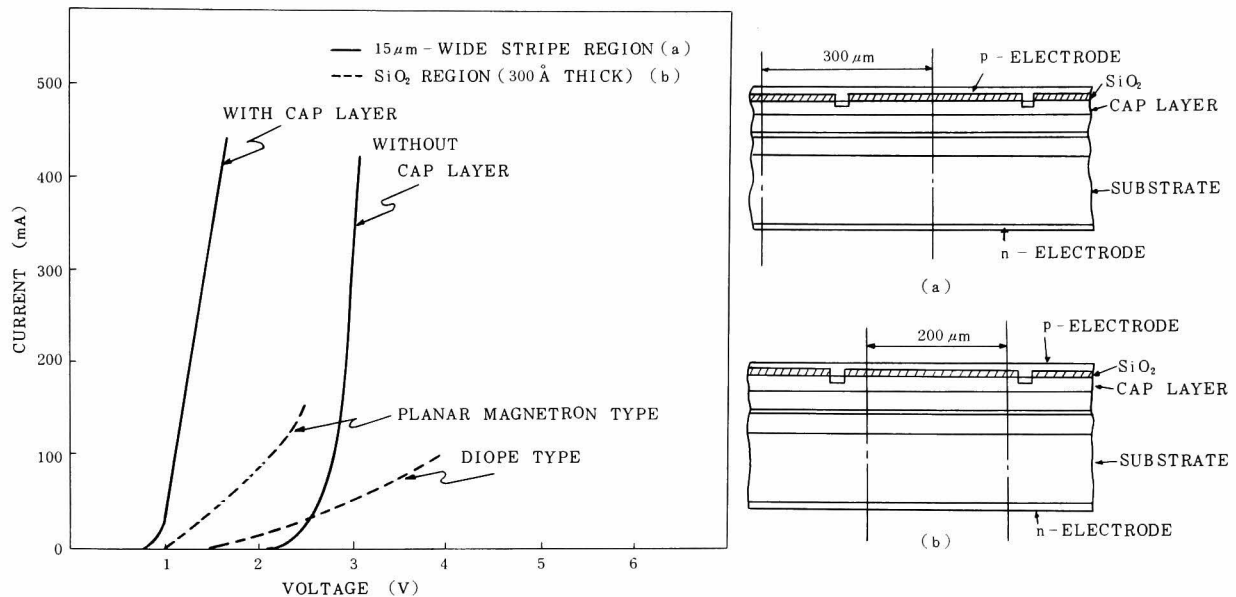


Fig. 4-12 Voltage-current characteristics of  $\text{SiO}_2$  stripe lasers with and without GaInAsP cap layer. Leak currents of  $\text{SiO}_2$  films are also shown.

図4-12 GaInAsPキャップ層付とない場合の $\text{SiO}_2$ ストライプ・レーザの電圧-電流特性。 $\text{SiO}_2$ 膜の洩れ電流も示す。

同じ膜厚(300 Å)の場合、平行平板型の方が電流もれが少ないことがわかる。これは前述したように、結晶表面のスパッタ蒸着時に生じたダメージ層がn型または高抵抗p型となり電流阻止の効果を持つためであろう。 $\text{SiO}_2$ 膜のピンホールによる電流もれは、 $\text{SiO}_2$ 膜を厚くすれば解決するが、反面 $\text{SiO}_2$ によるストライプ部分の応力が大きくなり、またダメージ層も深く入るようになる。これらのことはレーザの特性や寿命に悪い影響を与えられとされる。従って応力とピンホールの両方を考慮した最適な膜厚を選ぶことになるが、それでも応力とピンホールが零にな

るわけではない。改善策として膜質が良いと考えられるCVDによる膜形成法についての検討が必要であろう。

#### ＜プレーナ・ストライプ＞

プレーナ・ストライプ型は、 $n-p-n$ 多層エピタキシャル成長構造の表面 $n$ 層の一部をアクセプタの選択拡散法により $p$ 型に変え、その部分のみ通電を行なう方法でGaAs / AlGaAs レーザに用いられ、良好な結果が得られている<sup>9)</sup>。 $n$ 型InP (001) 基板の上に $n$ 型InP閉じ込め層、GaInAsP活性層、 $p$ 型InP閉じ込め層、 $n$ 型GaInAsPキャップ層（比較のために $n$ 型InPキャップ層でも行なった）を順次、液相成長法によりつけた試料で、以下のようにしてレーザを製作した。

まず、表面を硝酸3，弗酸1，水2（溶量比）の混合液でエッチングする。この目的は2つあり、1つは試料表面の清浄化であり、もう1つは選択的にZnを拡散させるGaInAsPキャップ層の厚さの制御である。キャップ層の厚さを一定にしておくと、一定の拡散条件で拡散フロントが常に $p$ 型InP閉じ込め層内にくるようにできる。この方法の採用により拡散の失敗がなくなり、歩留りが向上した。具体的には4.2.3項で述べた結果を用い、長さ8 cm，内径8 mmの石英アンプルにZn 1 mg，P 0.5 mgの拡散源を封入して530℃で1 h 拡散した。この時、キャップ層の厚さ0.5  $\mu\text{m}$ で拡散フロントは $p$ 型InP閉じ込め層の上部より0.7～1.0  $\mu\text{m}$ にくる。このように表面層の厚みを制御した試料に、選択マスクとしてSiO<sub>2</sub>膜をスパッタ蒸着によりつけるが、プレーナ・ストライプもSiO<sub>2</sub>ストライプと同じようにSiO<sub>2</sub>膜のピンホールが問題となる。従って、比較のために平行平板型、プレーナ・マグネトロン型の2種類のスパッタ装置を用い、また膜厚等も変えてSiO<sub>2</sub>膜をつけた。通常ホトリソグラフィ（photo-lithography）法により、SiO<sub>2</sub>膜にストライプ状の窓をあけた後、その部分のキャップ層表面のスパッタ蒸着によるダメージ層をエッチングで除去した。この試料にZn拡散を行なった後、SiO<sub>2</sub>膜を弗酸でなく離し、ブロムメタノールで基板研磨後、 $p$ 側にCr—Au， $n$ 側にAu—Ge—Niを真空蒸着によりつけ、430℃で熱処理を行ない抵抗性電極とした。この様子を図4-13に示す。

図4-14にプレーナ・ストライプレーザのI—V特性を示す。図からわかるようにキャップ層にInPよりGaInAsPを用いたほうが良い抵抗性電極が得られる。この4元混晶をキャップ層として用いた時の微分抵抗は1.5  $\Omega$ 程度で、ウェーハ内のどの部分もほぼ同一の抵抗値を示した。また同図にストライプ以外の部分の電流もれを示した。これはSiO<sub>2</sub>膜の厚み、スパッタ装置の種類に大きく依存し、プレーナ・マグネトロン型であれば1,200 Å程度厚くつけなければならないが、平行平板型の場合、300 Å程度で良いことがわかる。

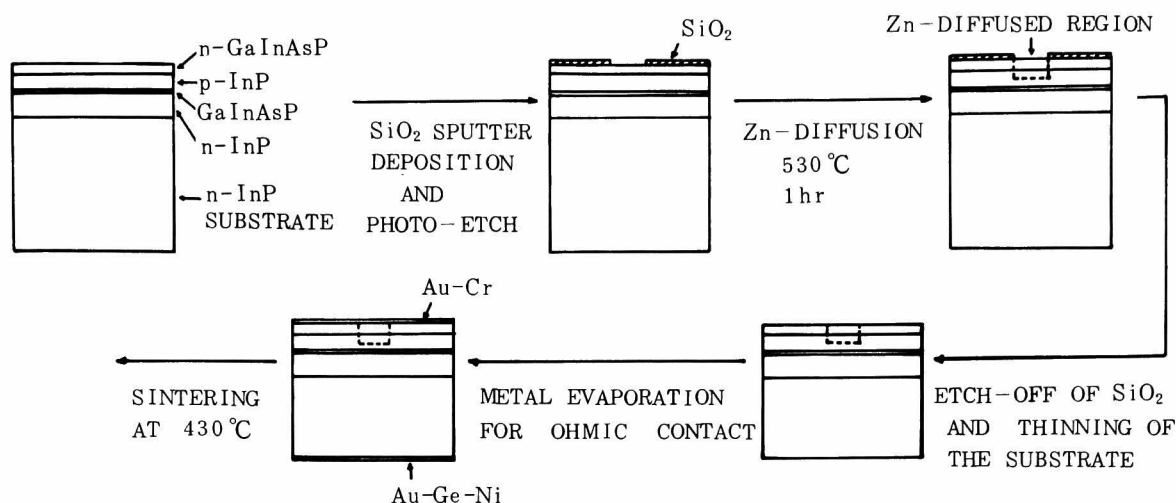


Fig. 4 -13 Processing procedures of the planar stripe lasers.

図 4 -13 プレーナ・ストライプ・レーザの製作過程

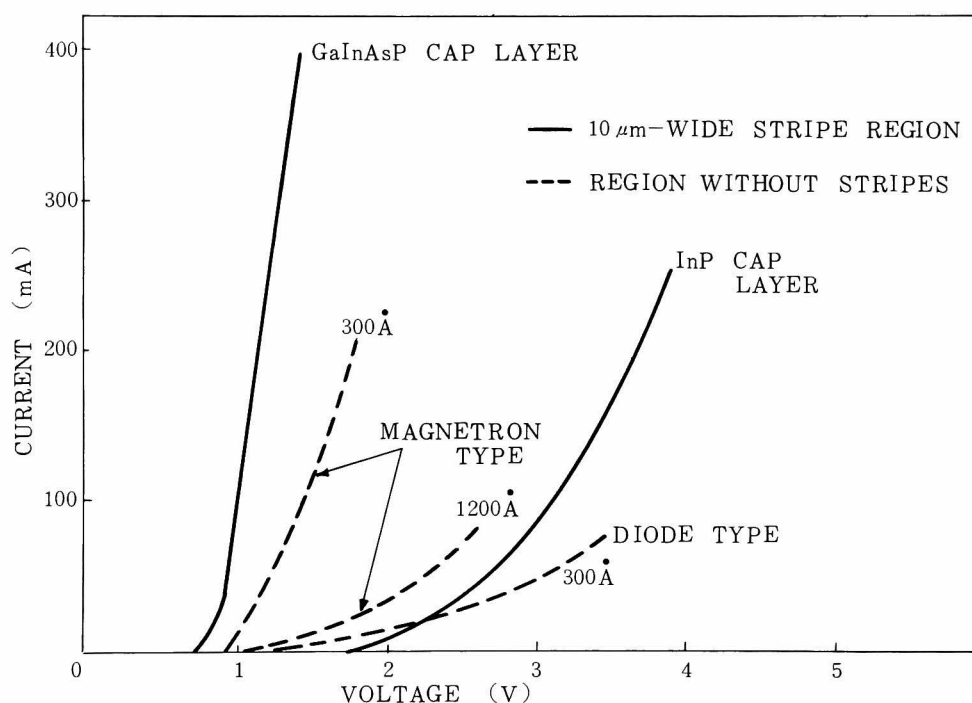


Fig. 4 -14 Voltage-Current characteristics of the planar stripe lasers with GaInAsP and InP cap layers. Leak currents of the region without stripes are also shown by dashed lines. The SiO<sub>2</sub> films (300 Å and 1,200 Å thickness by magnetron sputtering and 300 Å thickness by diode sputtering) were used as Zn diffusion masks to define the stripe region.

図 4 -14 GaInAsPまたはInPキャップ層付のそれぞれのプレーナ・ストライプレーザの電圧-電流特性。ストライプ部がない部分での洩れ電流を破線で示す。



### < InP 拡散マスク・プレーナ・ストライプ >

今までに述べてきたプレーナ・ストライプ構造は、Zn 拡散時に選択拡散マスクとして  $\text{SiO}_2$  スパッタ膜を用いたが、 $\text{SiO}_2$  膜形成時にダメージ層ができること、 $\text{SiO}_2$  膜と半導体の熱膨張係数の差により拡散時に歪などが導入されることから 4.4 節で述べるように狭ストライプ・レーザの発光特性に悪い影響が現われた。そこで、選択拡散マスクとして  $\text{SiO}_2$  膜の代りに結晶成長時にキャップ層上にさらにもう一層つけた InP 層を用い、一部をエッチングで窓あけし段差をつけることにより、選択拡散マスクとする方法を考案した。この方法を用いれば、ピンホールの問題がなくなり、また熱膨張係数の差も小さくできるため歪の低減も期待できる。この方法で一番問題になったのは、狭ストライプなどの微小部分に選択拡散を行なうことで、InP 膜の選択エッチの際、サイドエッチ (side etch) によりストライプ幅が広がることと側面がだれるということであった。これに対し、エッチング液の組成の最適化、エッチング・マスク材料の検討などを行ない、サイドエッチが少なく側面を急峻にできる選択エッチング技術を確立した。そして、この結果を用いて  $5\text{ }\mu\text{m}$  幅の溝をもつ InP 拡散マスクを製作したのでその製作方法について述べる。

InP のエッチング液としては、塩酸系、ブロム・メタノール系がよく使われる。ブロム・メタノール系は容易に鏡面が得られるが、フォトレジスト (photo resist) をエッチング用マスクとして使えない。また InP, GaInAsP をエッチする場合、材料選択性がないなどの欠点をあわせ持つため、塩酸系を採用した。この塩酸系はエッチピットが出やすく、エッチングした所の底面が荒れやすいが、半導体レーザなどに応用する場合には InP 層の下に GaInAsP 層がある場合が多いので問題にはならない。濃塩酸を用いてエッチングを行なうとエッチングした所の側面形状がだれてしまう。そこで水を加えて塩酸濃度を変えて選択エッチング形状がどのように変化するかを調べた。(001) 面の n 型 InP を用い、およそ  $500\text{ }\mu\text{m}$  直径の円形部のみ残して他を黒色樹脂で覆ってエッチを行なった。その結果、塩酸と水の割合が 4 : 1 (容量比) ぐらいから  $[110]$  と  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向で側面形状の違いが現われる。さらに塩酸を水でうすめていくと図 4-15 に示したように、 $(\bar{1}\bar{1}0)$  面と  $(110)$  面での断面形状がはっきり変わってくる。従って、ストライプ状にエッチする場合は、ストライプ方向を  $[110]$  方向としなければ急峻な側面が得られない。その時の上面から見たストライプの形状の違いを図 4-16 に示した。このような結果を考えると塩酸濃度はうすくなるほど良いと思われるが、実際には塩酸濃度がうすくなると急峻な側面は得られるが、サイドエッチが大きくなり、ストライプ幅が非常に広がってしまう。従って、ストライプ窓側面がある程度急峻でストライプ幅があまり広がらない塩酸濃度になしなければならない。実際に InP 拡散マスクを製作して検討した結果、塩酸 : 水が 4 : 1 (容量比) の時が最適であった。

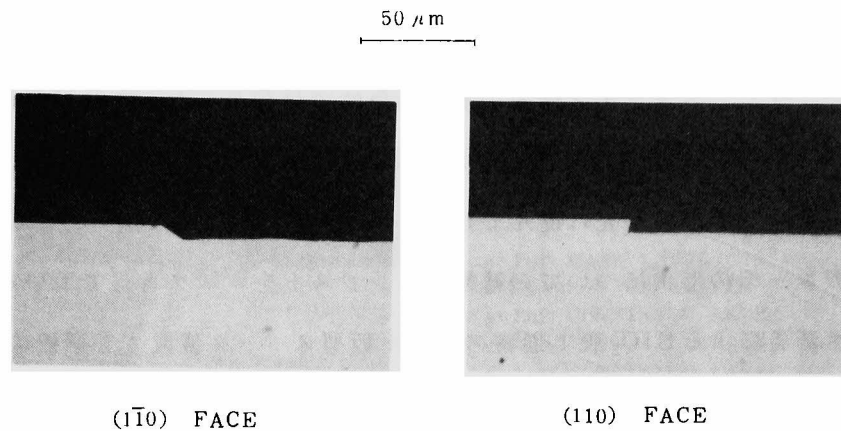


Fig. 4 -15 Cross section of InP (001) face  
after etching by solution of  
 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$

図 4 -15 (001) InP 面エッチング後の断面形状  
(エッチング液は  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$  )

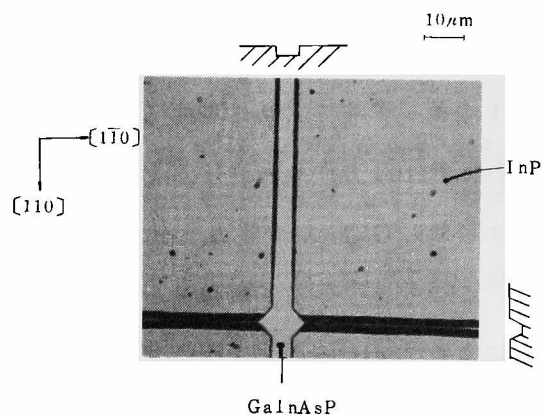


Fig. 4 -16 Etched strcture of InP mask layer on GaInAsP cap  
layer (etching solution,  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$  ) .

図 4 -16 GaInAsP 上 InP マスク層のストライプ状窓の上面から見  
た形状 (エッチング液は  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$  )

選択エッチングのマスクとしてフォトリソグ,  $\text{SiO}_2$  膜を検討した。レジスト (AZ - 1350 J ) を選択エッチのマスクとして InP を塩酸でエッチする場合には, 通常の  $120^\circ\text{C}$ , 25 分程度のポストベーク (post - bake) ではエッチング中にレジストがはがれやすい。従って,  $150^\circ\text{C}$ ,

25分程度ポストベークし、InPとレジストの密着度を上げて選択エッチを行なった。その結果、エッチング中にレジストがはがれることはなかったが、サイドエッチが大きく、ストライプ幅が広がってしまい、また、ストライプ側面の形状も急峻ではなかった。これは、ポストベークの温度を上げても、まだInPとレジストとの密着が悪く、その結果エッチ液がInPとレジストの間にしみこみ、サイドエッチの方が先に進んでしまうためと考えられる。従って、前に述べた塩酸濃度に対する選択エッチの形状についての結果は、レジストをマスクとして用いる場合にはつかえない。スパッタ蒸着によるSiO<sub>2</sub>膜（通常の平行平板型スパッタ装置）を選択エッチのマスクとして用いた場合には、InPとSiO<sub>2</sub>膜の密着がよいためサイドエッチが非常に小さく、ストライプ幅が広がらなかった。また、ストライプ側面も急峻であり、選択エッチのマスクとしては最適である。従って、サイドエッチがあまり気にならないような大面積の選択エッチには、レジストがマスクとして使えるが、狭ストライプのような微少面積の選択エッチには、SiO<sub>2</sub>マスクの方を用いなければならない。ただし、SiO<sub>2</sub>膜を選択エッチのマスクとして用いる場合には、ピンホールが多いため、レジストを残したままエッチを行なう必要がある。

これらの技術をもとに狭ストライプ用拡散マスクの製作を行なった。試料の構造は、n型(001) InP基板の上にn型InP閉じ込め層、GaInAsP活性層、p型InP閉じ込め層、n型GaInAsPキャップ層、n型InP拡散マスク層となっている。まず、InP拡散マスク層に黒色樹脂をマスクに使い、塩酸 水=3:1のエッチ液で穴あけをする。これには2つの目的があり、1つは急峻なストライプ側面の得られる[110]方向を決定するためであり、もう一つは、InP拡散マスク層をストライプ状にエッチする時にGaInAsP層の上面まで完全にエッチできたかどうかを判定するのに用いるためである。この穴あけした試料にスパッタ蒸着により300 Å程度SiO<sub>2</sub>膜をつけ、フォトリソ技術により3 μm幅のストライプ状窓を形成するが、この時のレジストは、前に述べたようにInP拡散マスク層のエッチングが終るまでは、はく離しない。このSiO<sub>2</sub>膜をストライプ状に窓あけし、エッチング用マスクとした後、InP拡散マスク層を塩酸 水=4:1のエッチ液で1~2秒間エッチングする。この時、注意しなければならないのはエッチ速度が速いため、2秒以上エッチング液につけないことである。このようにエッチング時間を短かくし、繰り返してエッチし、そのつど顕微鏡により、穴あけした部分を観察してエッチング終了時を決める。このようなエッチング方法を用いれば、エッチングしすぎてストライプ状窓の幅が広がることはない。なお、エッチングは超音波洗浄器で振動させながら行なった。これは、エッチング用のSiO<sub>2</sub>マスクのストライプ状窓の幅が3 μmと狭いため、エッチ液がストライプ部分に入るようにするためと泡が試料についてエッチむらができることなどを防ぐためである。このようにし

て製作した InP 拡散マスクのストライプ状態は、 $5\ \mu\text{m}$  の幅をもつ。その断面形状を図 4-17 に示した。また、結晶面方位による断面形状の違いも示した。

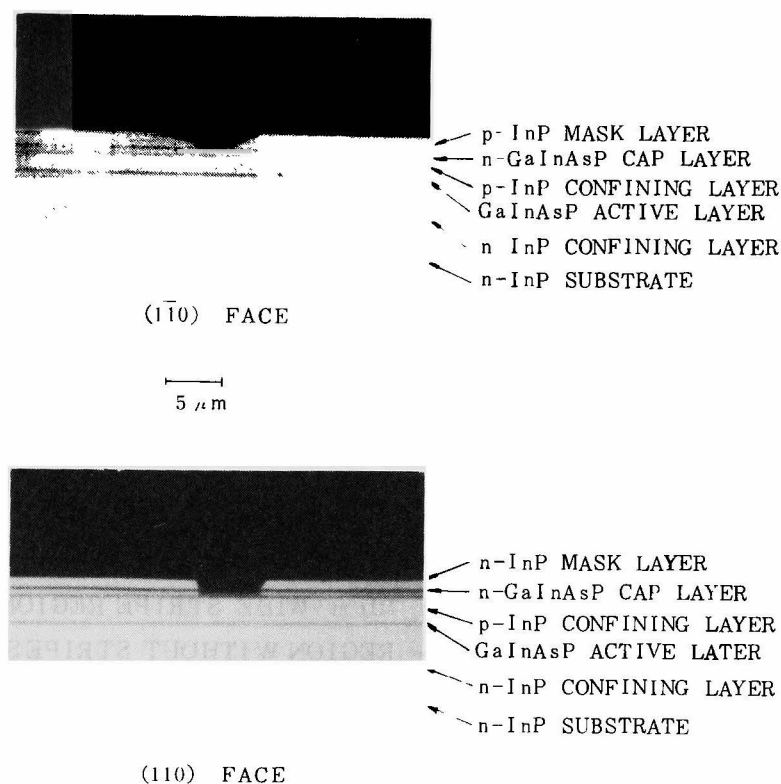


Fig. 4-17 Cross section of GaInAsP/InP DH wafer with InP mask layer for  $(1\bar{1}0)$  and  $(110)$  azimuths.

図 4-17 InP マスク層のストライプ状態の断面形状と結晶方位との関係

このストライプ状に窓あけした InP 層をマスクとして Zn の選択拡散を行ない、拡散後に塩酸で InP マスク層をはく離する。その後のプロセスは、通常のプレーナ・ストライプの場合と同じである。これらの様子を図 4-18 に示す。

図 4-19 に、InP 拡散マスク・プレーナ・ストライプ・レーザの I-V 特性を示す。この図から通常のプレーナ・ストライプ・レーザと比較した場合、抵抗性電極はほぼ同程度であるが、ストライプ以外の部分の電流もれがほとんどないことがわかる。従って、プレーナ・ストライプ構造の場合には  $\text{SiO}_2$  膜のピンホールが問題となったが、この InP マスクの導入により解決された。

#### <埋め込みストライプ>

$\text{SiO}_2$  ストライプやプレーナ・ストライプ構造のレーザでは、ストライプ領域から電流が広が

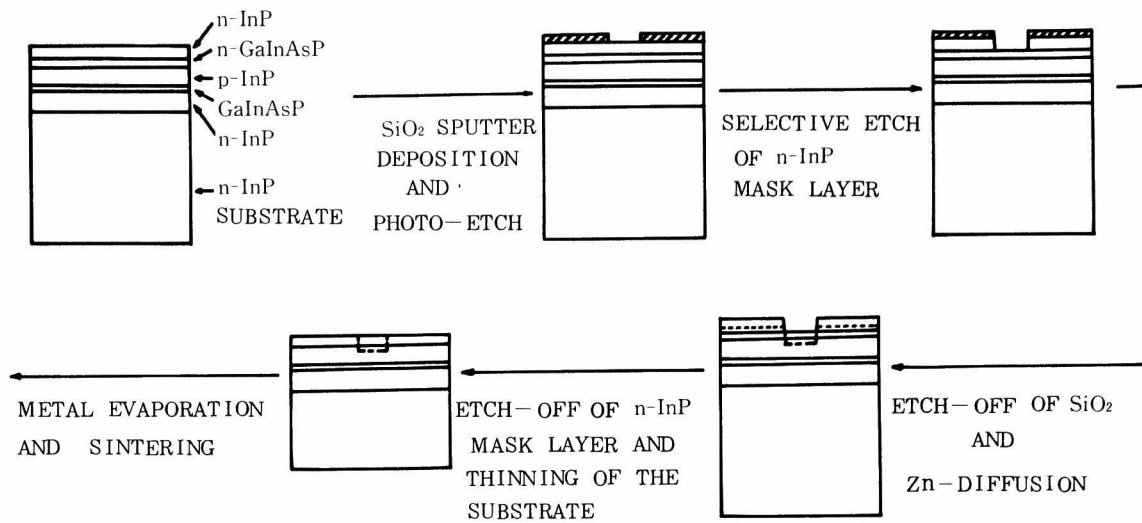


Fig. 4-18 Processing procedures of the planar stripe lasers made by using InP mask layers as a Zn diffusion mask.

図 4-18 InP マスク層を使ったプレーナ・ストライプ・レーザの製作過程

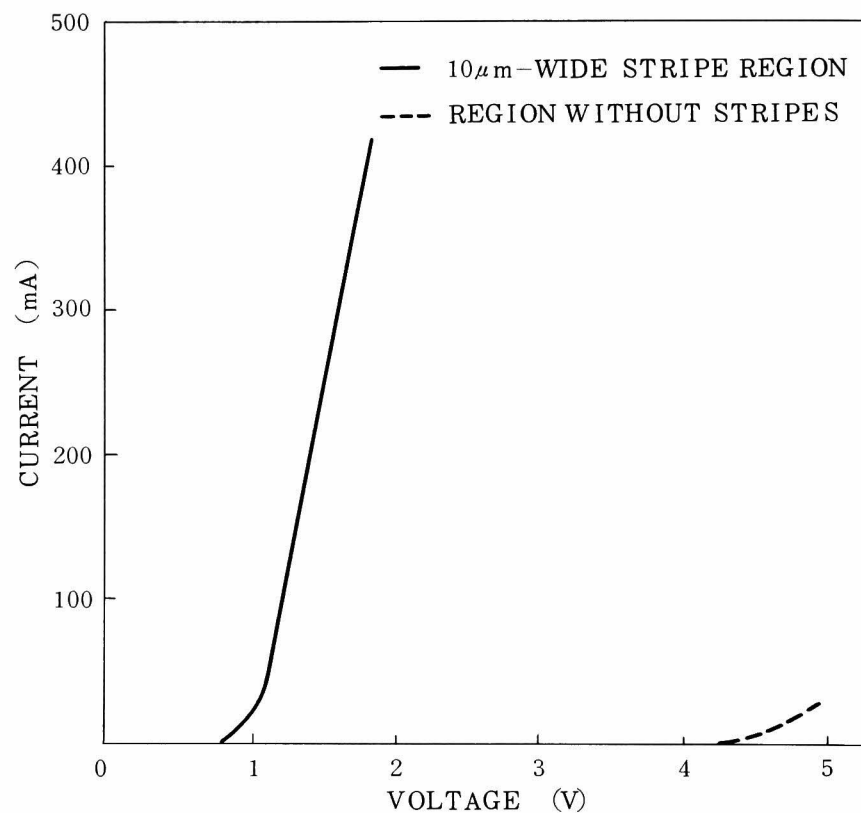


Fig. 4-19 Voltage-Current characteristics of the planar stripe lasers made by InP mask layers. Leak currents of the region without stripes are also shown.

図 4-19 InP マスク層を使ったプレーナ・ストライプ・レーザの電圧-電流特性。ストライプ部がない部分での洩れ電流も破線で示す。

ってしまうためにしきい値電流を十分に下げることが期待できない。また、レーザとファイバ、特に単一モード・ファイバとの結合を効率的に行うには、レーザの活性層の幅が狭く、レーザが単一横モードで発振することが望まれる。埋め込みストライプ構造は、これらの目的に対して理想的なものであるといえる。

埋め込みストライプ・レーザを得るために2段階の液相成長とメサ・ストライプ(mesa-stripe)構造を得るための化学エッチならびにメルト・バック(melt-back)法を使用した。この様子を図4-20に示す。まず、(001) n型 InP 基板上に n 型 InP, GaInAsP, p 型 InP, p 型 GaInAsP からなるキャップ層付きの DH 構造を液相成長法により作った。通常の平行平板型スパッタ

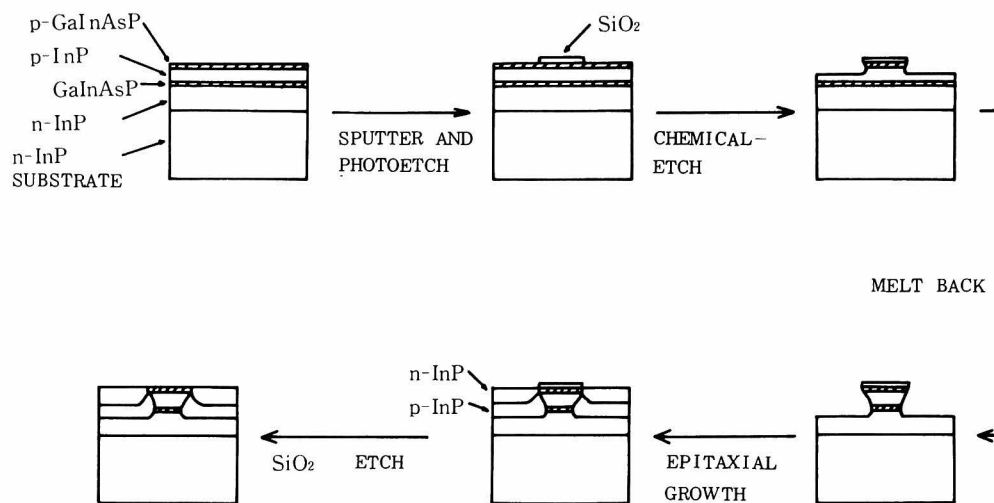


Fig. 4-20 The fabrication procedure of buried-stripe DH laser.

図4-20 埋め込みストライプ・レーザの製作過程

とホットエッチ法により、 $[110]$  方向に延びた数ミクロンの幅を持つストライプ状  $\text{SiO}_2$  膜をウェーハ表面に付けた。そして、5%のブロム・メタノールにより、p 型 GaInAsP 層を化学エッチした後、ウェーハをカーボン・ボートに入れて As を 10-30% 含んだ In 溶液でメルト・バックした。この As を含んだ In 溶液は、P を含んだ In 溶液のように GaInAsP キャップ層を激しく溶解しないのでメサ構造の形成に便利である。このメルト・バックに続いて、p 型と n 型の InP 層を成長させ、埋め込み構造が完成する。この活性層を囲む p 型と n 型の InP 層は、レーザ動作状態で逆バイアスとなり、活性層以外に電流が流れるのを防ぐ。

この後のプロセスは、通常のレーザと同様である。

### 4.3 レーザ発振特性

前節 4.2 で述べた方法により製作したプレーナ・ストライプ・レーザの電流－光出力特性を図 4-21 に示す。このレーザは、(001) 面 n 型 InP 基板上に Sn ドープの n 型 InP 層 ( $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ) を  $8 \mu\text{m}$ 、ノンドープの GaInAsP 活性層を  $0.2 \mu\text{m}$ 、Zn ドープの p 型 InP 層 ( $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ) を  $1.5 \mu\text{m}$ 、そしてノンドープの n 型 GaInAsP キャップ層を  $0.5 \mu\text{m}$  液相成長させたウェーハから製作した。しきい値電流は  $100 \text{ mA}$  であり、外部微分量子効率是一片で  $30\%$  であり、

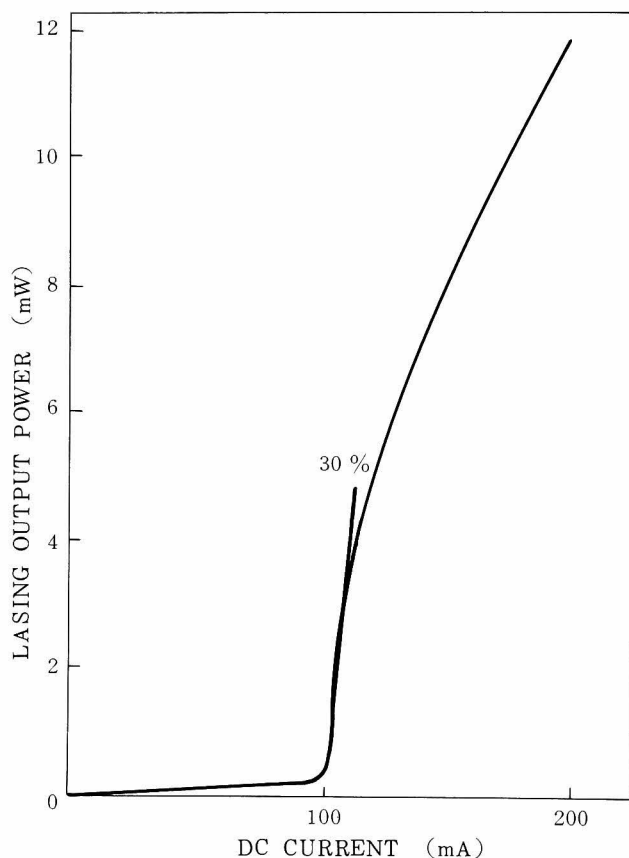


Fig. 4-21 Planar stripe laser L-I characteristics

図 4-21 プレーナ・ストライプ・レーザの電流－光出力特性

GaAs 系レーザのレベルにはほぼ近づいているといえる。図 4-22 は、このレーザの  $110 \text{ mA}$  のときのスペクトルを示しており、縦モードはほぼ単一であることがわかる。この縦モード単一発振は、多くの GaInAsP / InP レーザで見られ、GaAs 系レーザよりも単一モード発振が得られ易いように思われる。図 4-23 は、 $\text{SiO}_2$  ストライプ レーザを  $100 \text{ Mbit/s}$  と  $1.2 \text{ Gbit/s}$  の NRZ (nonreturn-to-zero) 信号変調した時の発振スペクトルを示したものであるが<sup>10)</sup>、パルス変調しているにもかかわらず、変調しない場合と同様にほぼ縦モード単一発振が得られてい

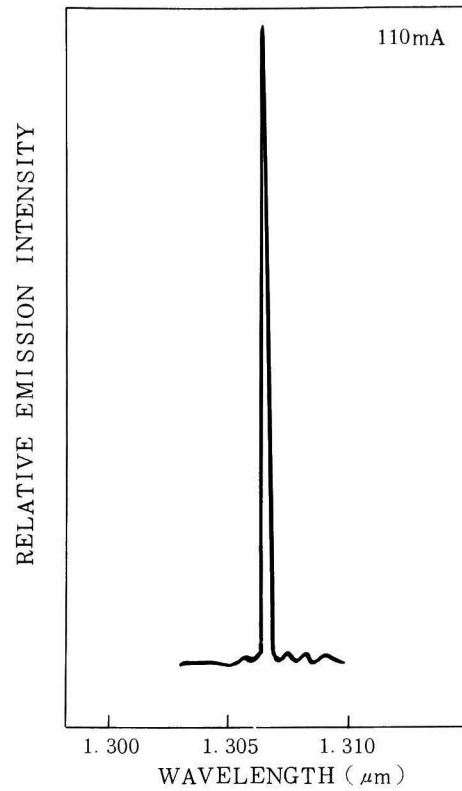


Fig. 4 -22 Planar-stripe laser lasing spectrum

図 4 -22 プレーナ ストライプ・レーザの発振特性

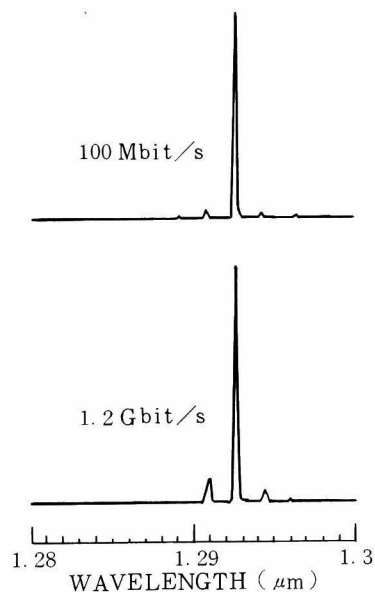


Fig. 4 -23 Emission spectra for a GaInAsP/InP DH laser when pulse modulation at 100Mbit/s and 1.2 Gbit/s are applied.

図 4 -23 GaInAsP/InP DH レーザの 100Mbit/s と 1.2 Gbit/s のパルス変調時の発振スペクトル



る。このように静特性だけにとどまらず，変調時においてもほぼ単一縦モード発振が得られているのは，光源として望ましい性質であり，4.6節で述べるように，このレーザを用いた伝送実験で1.6 Gbit/s 変調の信号伝送に成功している。また，これらのレーザは，近視野像（near field pattern）を調べた結果，横モードも単一であった。図4-21に示したのはストライプ幅 $15\mu\text{m}$ のレーザの特性であるが，このプレーナ・ストライプ・レーザの発振特性はストライプ幅に大きく関係している。これについては，次節の4.4，4.5で詳しく述べる。

半導体レーザを光伝送用の光源として考えるとき，重要な特性としてレーザ電流しきい値の温度特性がある。図4-24は，このGaInAsP/InPレーザの室温付近での電流しきい値の温度依存

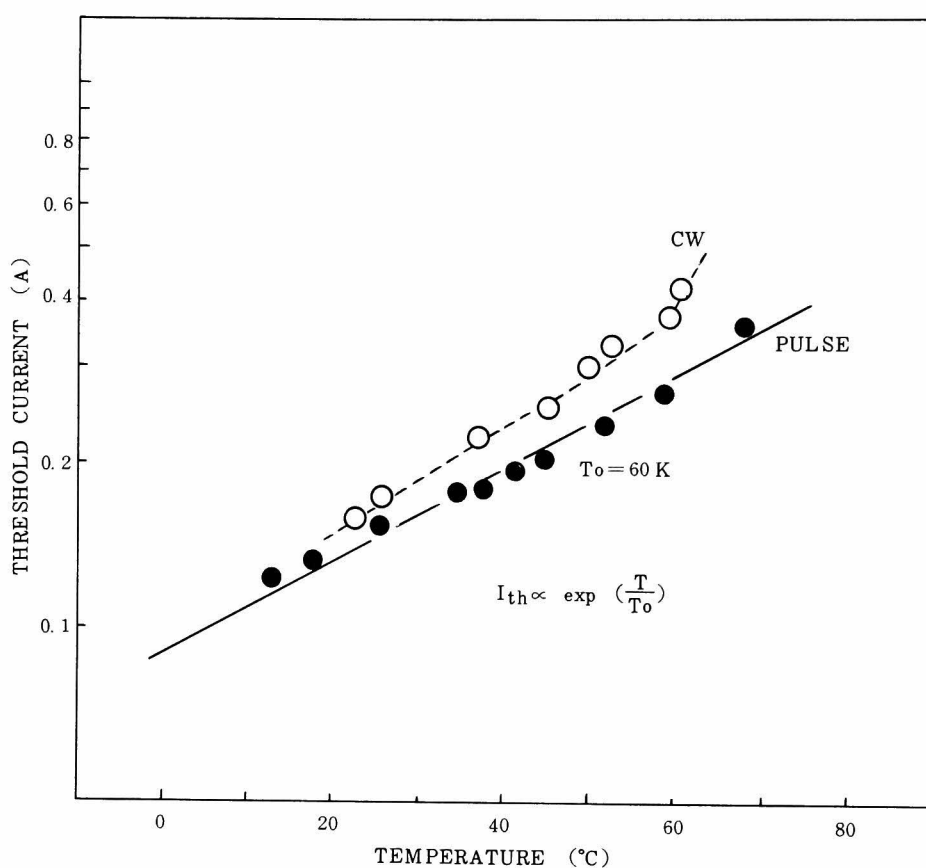


Fig. 4-24 Lasing threshold current temperature dependence of the planar stripe laser.

図4-24 プレーナ・ストライプ・レーザ電流しきい値の温度依存性

性の一例を示しているが，電流しきい値が $T/T_0$ に対して指数関数的に増加しており， $T_0$ は60～75Kの値である。この $T_0$ が小さいほど，温度が上昇するにつれて電流しきい値の増加が大きいわけであり，GaAs系レーザの $T_0 = 120\text{ K}$ に比べて小さく温度特性が悪い。このために高温で

連続発振を行わせるのがむずかしく、GaInAsP/InPレーザの最大の欠点となっている。この温度特性の悪い原因としては、キャリアが活性層からもれているとか、非発光の再結合中心が関係しているなどが考えられるが、温度を上げてレーザの発光スペクトルを調べてもInPの発光ピークは見えず、またレーザの活性層と閉じ込め層のバンド・ギャップの差があまり $T_0$ に影響を与えていないことを考えると、キャリアのもれの可能性は少ないように思われる。このGaInAsP/InPレーザの温度特性を詳細に調べた報告によると、活性層のバルク(bulk)内では、界面を含んだ非発光再結合—たとえば、オージェ(Auger)再結合—が原因であると考えられる<sup>11, 12)</sup>。

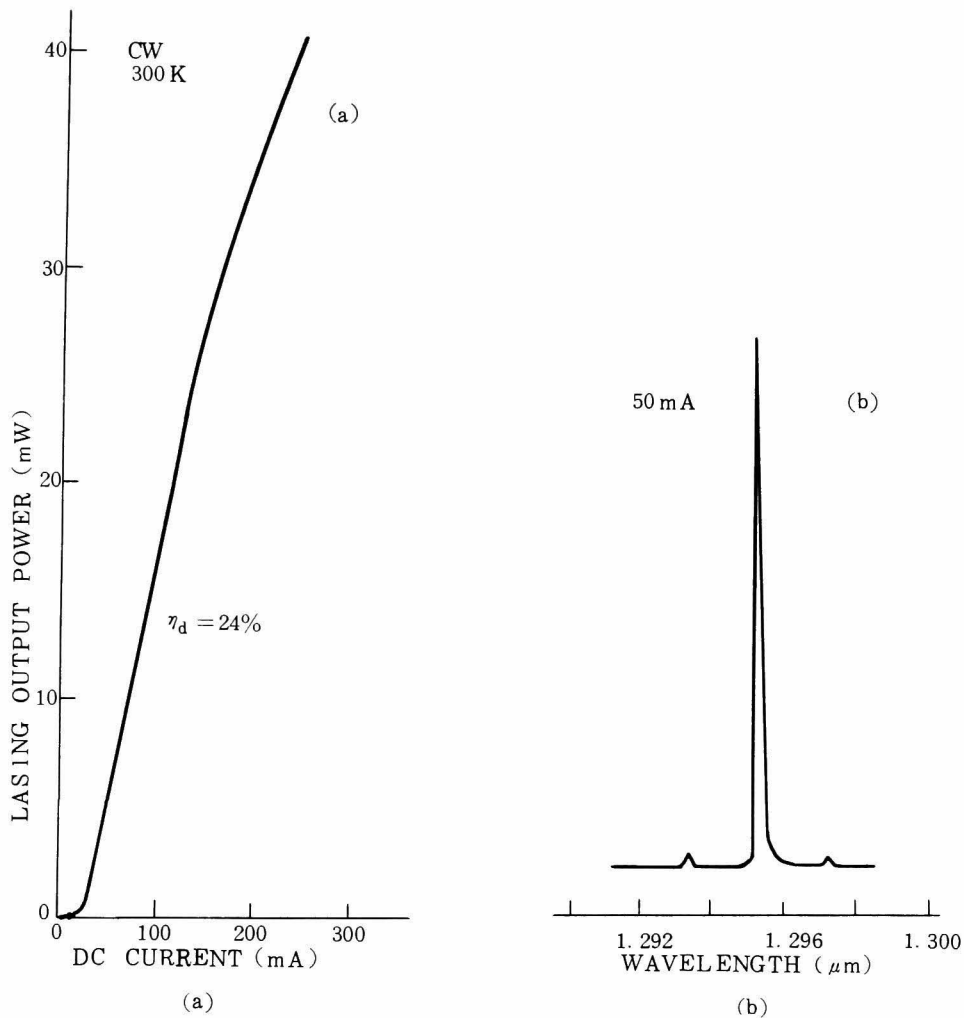


Fig. 4-25 (a) Power output from one face versus dc input current for room temperature cw operation of the 2-μm-wide buried-stripe DH laser, and (b) spectrum of the laser emission at the dc current of 50mA.

図 4-25 (a) 2 μm 幅埋め込みストライプ・レーザの電流—光出力特性  
(片面からの出力)  
(b) 埋め込みレーザの直流 50 mA 印加時の発振スペクトル

いずれにしてもかなり本質的な原因であり、この $T_0$ の値を大きくすることは困難なように思われる。従って、このGaInAsP/InPレーザを高温で発振させるには、電流しきい値を下げて生ずる熱を減少させるしか方法がない。埋め込みストライプ・レーザは、この要求を満たすものであり、図4-25に活性層ストライプ幅 $2\mu\text{m}$ のレーザの電流光出力特性と発振スペクトルを示す。このレーザは30mAと低い電流しきい値で発振を始め、他のレーザと同様に基本横モードで単一縦モード発振をしている。プレーナ・ストライプ・レーザでは $60^\circ\text{C}$ 以下でしか連続発振しなかったものが埋め込みストライプ・レーザにより、図4-26に示すように $100^\circ\text{C}$ での連続発振が可能となった<sup>13)</sup>。このように高温でも連続発振が可能であるということは、光伝送用システムの光源として大切なことであり、この埋め込みストライプ・レーザは、今後重要な地位を占めていくものと考えられる。

このGaInAsP/InPレーザは、InP基板の品質の悪さにもかかわらず寿命が長く、劣化機構がGaAsレーザと異なっている可能性も大きい<sup>14)</sup>。初期の段階で $\text{SiO}_2$ ストライプ・レーザで寿命試験をした結果でも3,000時間以上の連続動作が確認でき<sup>15)</sup>、究極的にGaAsレーザよりも長寿命となる可能性も考えられる。

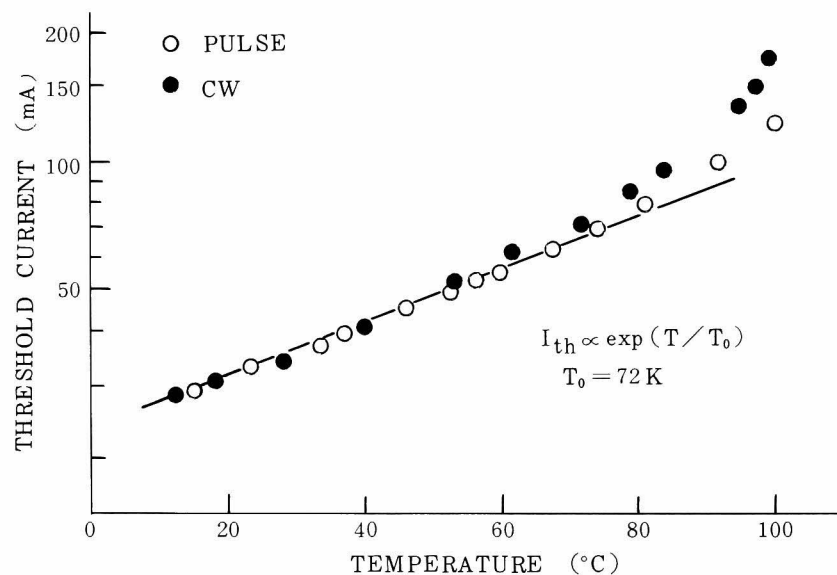


Fig. 4-26 Threshold current vs. temperature of the  $2\text{-}\mu\text{m}$ -wide buried stripe laser. The measurement was done in a laboratory atmosphere. The solid line shows the relation of  $I_{\text{th}} \propto \exp(T/T_0)$ , where  $T_0 = 72\text{ K}$ . Cw operation was obtained at the maximum heat sink temperature of  $100^\circ\text{C}$ .

図4-26  $2\mu\text{m}$ 幅埋め込みストライプ・レーザの電流しきい値温度依存性

#### 4.4 プレーナ・ストライプ・レーザ特性のストライプ幅依存性

##### 4.4.1 序

プレーナ・ストライプ・レーザ<sup>9)</sup>は、その製作に大きな実験装置を必要としないこと、また、 $\text{SiO}_2$ 膜が取り除かれているために $\text{SiO}_2$ ストライプ・レーザに比べて放熱特性がよいこと、などの理由のためにGaAs/AlGaAsレーザで広く使われている。そして、 $\text{SiO}_2$ スパッタ膜を拡散マスクとして使用して作った狭ストライプ幅のGaAs/AlGaAsプレーナ・ストライプ・レーザでは、基本横モードが安定化されるなど良好な発振特性が得られることが報告されている<sup>16)</sup>。そこで、同様に $\text{SiO}_2$ スパッタ膜をZnの選択拡散用マスクとして用いてGaInAsP/InPプレーナ・ストライプ・レーザを製作し、その発振特性がストライプ幅によりどのように影響を受けるかについて詳しく調べた。

本節では、このGaInAsP/InPプレーナ・ストライプ・レーザ特性のストライプ幅依存性を中心に、レーザ特性とプロセス歪の関係について、GaAs/AlGaAsレーザとの違いを考慮しながら議論をしていく<sup>17)</sup>。

##### 4.4.2 ダイオード製作

レーザ製作に用いたウェーハは、(001)面n型InP基板上に通常の液相成長法で4層成長させた。基板の面方位の精度は、 $0.5^\circ$ 以内であり、エッチピット密度は $10^4\text{--}10^5/\text{cm}^2$ であった。成長させた4層は、SnドープのInP層( $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、ノンドープGaInAsP活性層( $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、ZnドープInP層( $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ,  $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚)、そしてノンドープのGaInAsPキャップ層( $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚)であった。活性層とキャップ層のGaInAsP混晶は、InPに格子整合するように組成を選んであり、またキャップ層の組成は発振波長 $1.25\text{ }\mu\text{m}$ に対応する。このウェーハから4.2節で述べた方法により、プレーナ・ストライプ・レーザを製作した。スパッタ装置には平行平板型を用い、入力30Wで30分間蒸着を行なって得た $300\text{ }\text{\AA}$ の $\text{SiO}_2$ 膜をZn拡散マスクとして使用した。ストライプ幅は、5, 10, 15, 20および $25\text{ }\mu\text{m}$ と5種類のレーザを作った。図4-27に、このように製作したプレーナ・ストライプ・レーザの断面図の写真と説明図を示してある。レーザ・チップ(laser chip)は、ダイヤモンド・ヒートシンク上にInはんだでp側を下にしてマウント(mount)した。この時、近視野像(near field pattern)、遠視野像(far field pattern)が観測しやすいように一方のヘキ開端面とダイヤモンドの端面をそろえてマウントした。



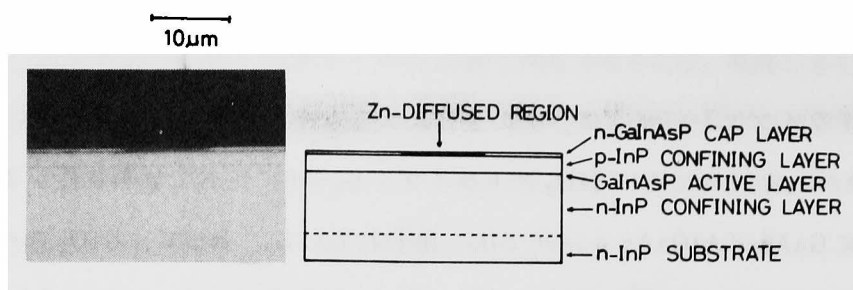


Fig. 4 -27 A microphotograph and a schematic diagram of a cleaved cross section of the planar stripe laser.

図 4 -27 プレーナ・ストライプ・レーザ断面の写真と構造図

#### 4. 4. 3 特 性

<電流しきい値と発振波長>

図 4 -28は，パルス動作におけるプレーナ・ストライプ・レーザの電流しきい値と発振波長の

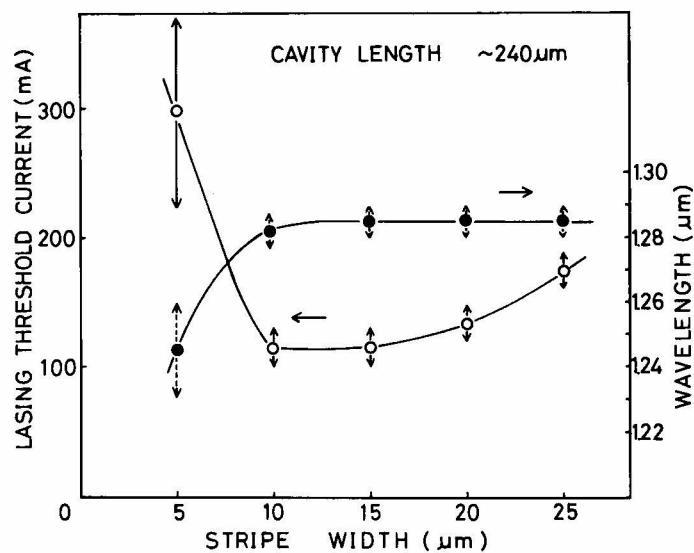


Fig. 4 -28 Variation of lasing current and wavelength versus stripe width for the planar stripe lasers in pulsed operation (200 nsec, and 1,000 pps.)

図 4 -28 プレーナ ストライプ・レーザのストライプ幅と電流しきい値，発振波長の関係（200 ナノ秒，毎秒 1,000 回のパルス印加時）

ストライプ幅に対する変化を示したものである。図中のストライプ幅は、 $\text{SiO}_2$  膜による Zn 拡散マスクの幅を意味しており、キャップ層中の  $p^+$  領域の幅は Zn の横方向の拡散があるために、図中の幅より少し ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) 大きいと考えられる。これらのレーザのキャビティ長 (cavity length) はおよそ  $240 \mu\text{m}$  であった。電流しきい値は、 $10$  と  $15 \mu\text{m}$  のレーザに対しては  $110 \pm 10 \text{ mA}$  であり、ストライプ幅が広がるにつれて漸次増加していった。これらのレーザの発振波長は、 $5 \mu\text{m}$  のものを除いて  $1.28 \mu\text{m}$  あたりではほぼ一定であった。図 4-28に見られるように  $5 \mu\text{m}$  幅のストライプ・レーザは特異な発振特性を示した。それらの電流しきい値は大きく ( $300 \pm 75 \text{ mA}$ )、発振波長の短波長側への移動が観測された ( $1.23 - 1.26 \mu\text{m}$ )。本研究において、エピタキシャル膜の均一度は非常によいものと考えられるが、不均一による影響がレーザ特性に及ぶのをさけるために、図 4-28で示された異なったストライプ幅のレーザは同じウェーハから取り出した。他の 5 校のウェーハについて行なった同じ実験でも同様な結果が得られた。

#### ＜横モードと光出力ー電流特性＞

異なったストライプ幅を持つレーザを、しきい値より少し上でパルス発振させた時の近視野像の写真を図 4-29に示してある。これらのパターンは、赤外用のビジコン・カメラ (vidicon camera)

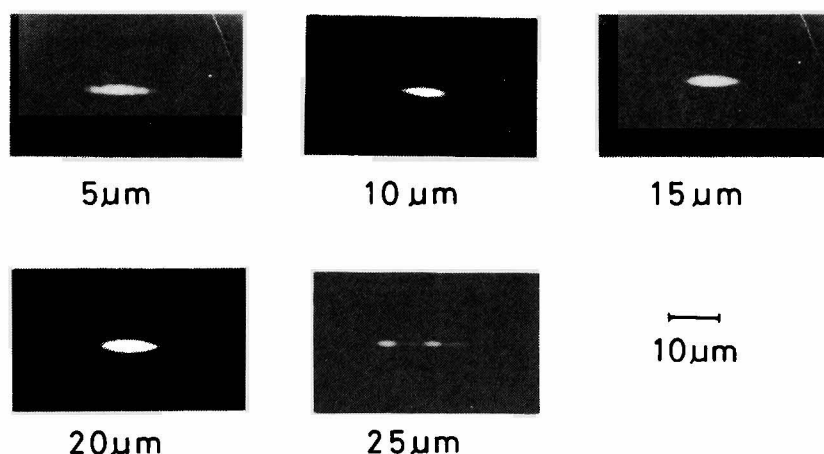


Fig. 4-29 Near-field patterns for the planar stripe lasers of different stripe widths just above threshold in pulsed operation.

図 4-29 パルス発振時のプレーナ ストライプ・レーザの近視野像

で測定した。 $10$ ,  $15$  および  $20 \mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザでは、近視野像は 1 個の均一なスポット (spot) から成っており、基本横モードで発振しているのがわかる。他方、 $25 \mu\text{m}$  ストライプ幅のパターンは 2 個以上のスポットを持っており、このレーザは高次モードで発振していると考え

られる。図 4-29 で注目すべき点は、 $5\text{ }\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザで発光スポットが異常に広がり、しきい値付近においてさえ多重モード発振をしていることである。

$15\text{ }\mu\text{m}$  ストライプ幅レーザの、接合面に平行な方向と垂直な方向の代表的な遠視野像を図 4-30 に示す。この図にそれぞれの半値全角も  $\theta_{\parallel}$  と  $\theta_{\perp}$  として示してある。平行方向の遠視野像が単一

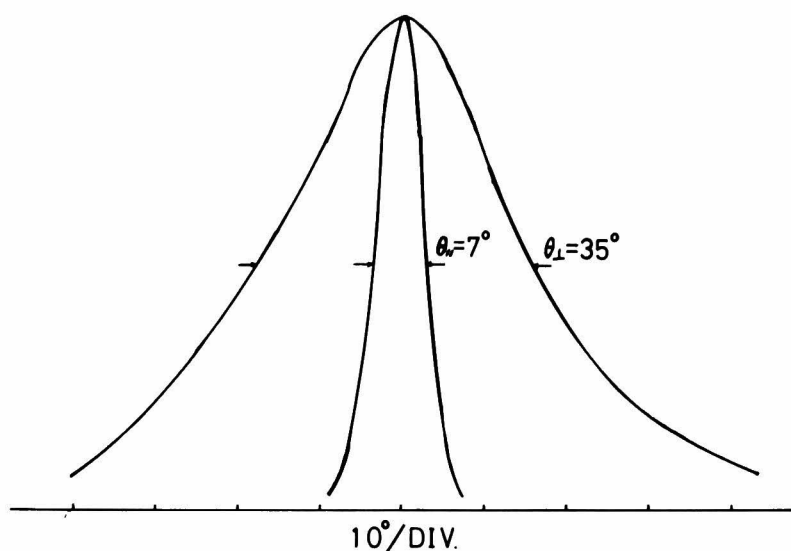


Fig. 4-30 Far-field patterns parallel and perpendicular to the junction plane of a  $15\text{-}\mu\text{m}$ -wide stripe laser

図 4-30  $15\text{ }\mu\text{m}$  幅ストライプ・レーザの接合面に垂直と平行な方向の遠視野像

な山からできていることから基本横モードで発振しているのがさらに確認できる。図 4-31 にレーザのストライプ幅に対してその半値全角  $\theta_{\parallel}$  を示してある。同図の実線は、半値全角に対して近似を与える式  $\theta_{\parallel} = 1.2\lambda/S$  から計算した値を示している。この式において、 $\lambda$  は光の波長を表わし、 $S$  はストライプ幅を示す。理論値と実験値の一致はかなり良いことがわかる。

図 4-32 に異なったストライプ幅を持つレーザに対する代表的な光出力  $L$  対直流電流  $I$  の特性を示してある。光出力は、校正しておいた Ge のホットダイオードを使って測定した。このホットダイオードは、 $13\text{ mm}$  径の円形をしており、レーザの片面からの光出力をすべて受けることができる。レーザ発振する直前の自然放出光の光出力は、すべてのストライプ幅のレーザに対して片面  $0.5\text{ mW}$  程度であり、GaAs/AlGaAs ストライプ・レーザの値とほぼ同じである。 $15$ 、 $20$  および  $25\text{ }\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザは、しきい値以上で入力電流に対して光出力がほぼ直線的に  $50$

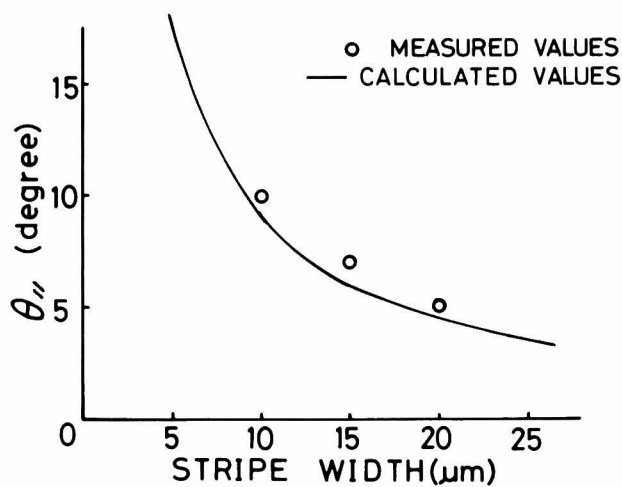


Fig. 4 -31 Stripe width dependence of the beam angle  $\theta''$  measured at the half power points in the far-field pattern.

図 4 -31 プレーナ・ストライプ レーザの遠視野像半値全角のストライプ幅依存性

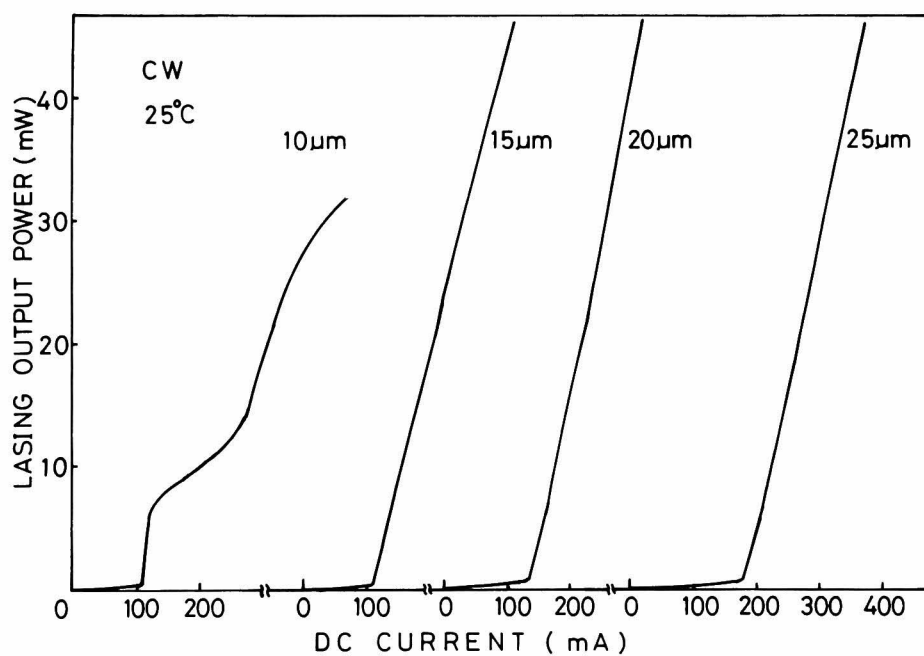


Fig. 4 -32 Typical characteristics of output power from one face L versus dc drive current I for the lasers with different stripe widths.

図 4 -32 ストライプ幅の異なるレーザの電流－光出力特性の代表例



mWまで増加し、外部微分量子効率が片面20–30%であるなど、同じL–I特性を示す。これに対して10  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザのL–I特性では、大きな非直線性（いわゆるキンク（kink））がすべてのレーザについて見られ、しきい値付近では片面40%に達する増加した微分量子効率が得られた。15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅レーザの基本横モード発振は、しきい値から光出力が片面22 mWとなる220 mAの間の電流範囲で観測された。22 mW以上の光出力の時には、この15  $\mu\text{m}$  幅のレーザは、近視野像と遠視野像を観測した結果、多重モードで発振していたが、図4–32に見られるように、大きなキンクは現われなかった。また、20  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザも片面7 mW以上で多重モード発振をしたけれども、そのL–I特性に大きなキンクは見られなかった。25  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザのL–I特性がほぼ直線性を示すのは、このレーザが全領域にわたって多重モード発振をしているためと考えられる。5  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザは、図4–28からわかるように、そのしきい値が大きく上昇しているため連続発振をしなかった。また、このレーザのパルス動作における外部微分量子効率もストライプ幅の広い他のレーザに比べてかなり小さかった。

#### ＜縦モード特性＞

図4–33は、15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅レーザのいくつかの直流電流値での光出力スペクトルの代表

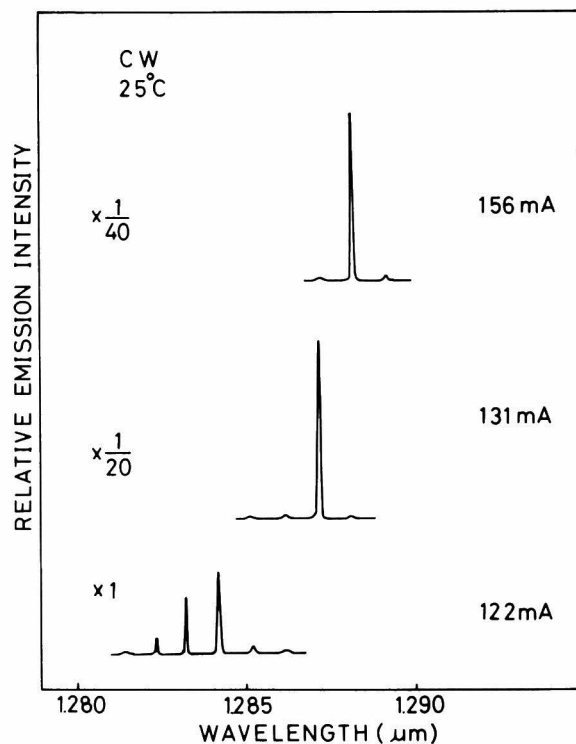


Fig. 4–33 Lasing spectra of a 15- $\mu\text{m}$ -wide planar stripe laser under cw operation at room temperature.

図4–33 15  $\mu\text{m}$  プレーナ・ストライプ・レーザの室温連続動作時の発振スペクトル

例を示している。スペクトルの半値幅は、測定系の分解能により制限されている。131 mA と 156 mA では、スペクトルがほぼ縦モード単一となっているのがわかる。図 4-34 は、この連続発振しているレーザのスペクトルの入力電流依存性を示している。この 220  $\mu\text{m}$  長さのレーザの連続発振しきい値は 121 mA であり、しきい値より少し上では多重縦モード発振が観測された。

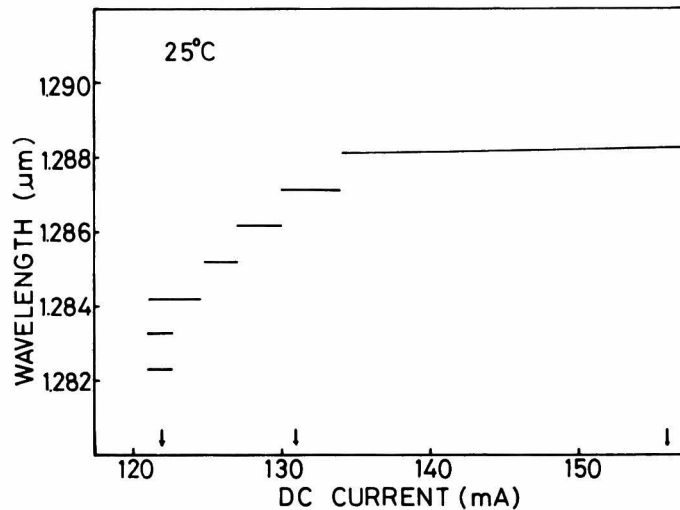


Fig. 4-34 Dependence of the spectral output upon current for the 15- $\mu\text{m}$ -wide planar stripe laser. The arrows show the currents at which the spectra shown in Fig. 4-33 were taken.

図 4-34 15  $\mu\text{m}$  幅プレーナ・ストライプ・レーザの電流による発振スペクトルの変化。図中の下の矢印は、図 4-33 のスペクトルを測定した電流値を示す。

そして、電流が増加してくると 1 つのモードが優勢になってきてこのレーザは、しきい値の 1.02 倍から 1.30 倍の広い電流範囲で単一縦モード発振をした。図よりわかるように、レーザに流す電流が増加するにつれて 1 つの縦モードから波長の長い次のモードへの飛びが見られたが、これは電流が増加するに従って接合面の温度が上昇するためである。このレーザは、意図的に作ったつくりつけの導波路構造を持っていないけれども、これらのモードのふるまいは、導波路構造のある GaAs / AlGaAs の TJS (transverse-junction-stripe) レーザ<sup>18)</sup> や CSP (channeled-substrate-planar) レーザ<sup>19)</sup> のふるまいと同じであった。異なったストライプ幅を持つ他のレーザの大部分も単一縦モード発振をしたが、その範囲は、15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザのそれよりも狭かった。

### ＜動特性＞

図4-35は、 $10\mu\text{m}$  と  $15\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザを  $1.5 I_{th}$ 、10ナノ秒の電流パルスで動作させた時の代表的な動特性を示している。この測定は、Geのアバラシェ・ホトダイオードを使って行なった。この2種類のレーザの動特性の間には大きな差異が見られる。つまり、 $10\mu\text{m}$  ストライプ幅レーザの動特性には立ち上がり部分にスパイク (spike) が見られたが、 $15\mu\text{m}$  のものでは、このようなスパイクは見られなかった。また、 $10\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザに、しきい値電流よりも大きい電流より少ない電流パルスを加えた時には、光の立ち上がり部分のスパイクは見られなかった。この光の立ち上がり部分のスパイクとキンクとの関係は、GaAs系のプレーナ・ストライプ・レーザで報告されており<sup>20)</sup>、我々の研究したすべてのレーザについて

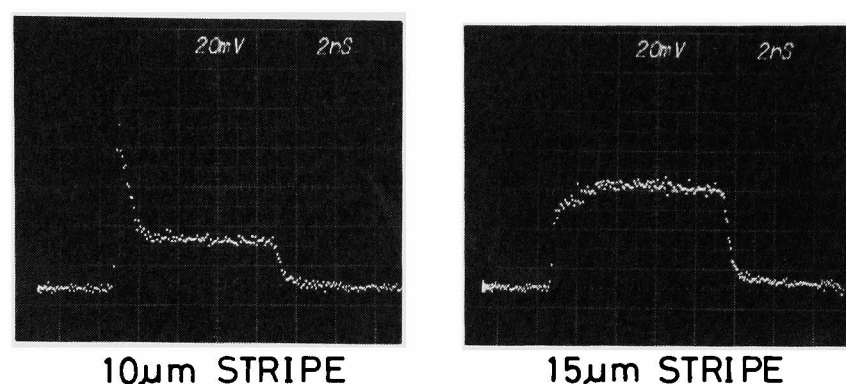


Fig. 4-35 Dynamic behaviors of the lasers with 10- and 15- $\mu\text{m}$  stripe widths. They were operated with current pulses of  $1.5 I_{th}$  and 10nsec duration.

図4-35  $10\mu\text{m}$  と  $15\mu\text{m}$  ストライプ・レーザの  $1.5 I_{th}$ 、10ナノ秒の電流パルス印加時の動特性

見られた。

また、この $15\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザの多くの動特性には緩和振動が見られなかった。これは、通常のGaAs系ストライプ・レーザの光出力には、はっきりと現われるのに対比して、きわめて特徴的なことである。

$20\mu\text{m}$  と  $25\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザの動特性は $15\mu\text{m}$  のレーザの動特性と同様であった。 $5\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザもまた、光の立ち上がり部分にスパイクのない動特性を示したが、電流パルスに対する光出力は、他のストライプ幅の広いレーザの光出力に比べて小さかった。

<自然放出キャリア寿命と自然放出光スペクトル>

GaInAsP / InP DH構造の結晶成長においては、p型InP層とGaInAsPキャップ層の成長の間にZnがGaInAsP活性層中に拡散していき、活性層はp型に変換していると考えられる。活性層中に注入された電子の自然放出における寿命はおよそ次の式で与えることができる<sup>21)</sup>。

$$\tau = \frac{t_d}{\ln [I / (I - I_{th})]} \quad (4-1)$$

ここで、 $t_d$ は電流パルスの始めと誘導放出光の開始までの間の遅れ時間であり、 $I$ と $I_{th}$ はそれぞれしきい値以上としきい値でのパルスの電流値を示している。式(4-1)より、さまざまな注入電流値での $t_d$ を測定することにより、自然放出キャリア寿命が計算されることがわかる。この遅延時間の測定は、室温でGeのアバランシェ・ホト・ダイオードを使用することにより行なった。図4-36にレーザをしきい値以上の電流パルスで動作させた時の遅延時間と $\ln [I / (I - I_{th})]$ の関係を、異なったストライプ幅を持つ代表的なレーザに対して示してある。図4-36に

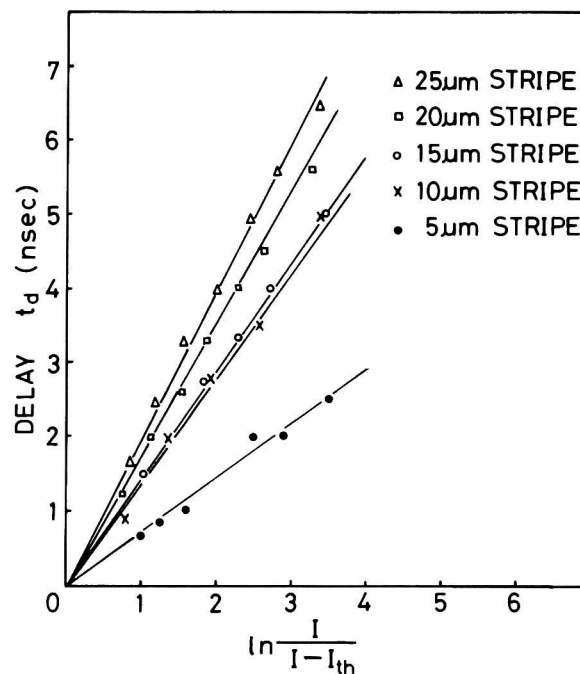


Fig. 4-36 Dependence of delay times on current above threshold for typical laser diodes with different stripe widths. The spontaneous lifetime can be calculated from the slopes of these curves.

図4-36 ストライプ幅の異なる代表的なレーザの印加電流と発振遅れ時間の関係

見られるように、式(4-1)の関係はすべての測定した試料に対して成り立ち、これらの曲線の勾配からしきい値での自然放出キャリア寿命が計算される。その結果を図4-37に要約してある。これによりストライプ幅が狭くなると、自然放出キャリア寿命が短くなっているのがわかる。

注入電流値の増加により自然放出光のスペクトルがどのように影響されるかを、さまざまな直流電流値でのスペクトルを冷却したPbS検知器で測定することにより調べた。図4-38に、電流値を増やしていった時の発光スペクトルのピーク波長を $5\mu\text{m}$ と $15\mu\text{m}$ ストライプ幅のレーザに対して示してある。低い電流値では $5\mu\text{m}$ と $15\mu\text{m}$ 幅のストライプ・レーザの発光ピーク波長に差はほとんどないこと、また、発光ピークは注入電流の増加につれて短波長側へ漸次移動していくことがわかる。この現象は、Burstein-Mossシフト<sup>22)</sup>に帰することができる。従って、 $5\mu\text{m}$ ストライプ幅レーザの大きな発振波長の移動は高い電流しきい値の効果のためであると考えられる。しかし、この効果は、110 mAのしきい値をもつ $15\mu\text{m}$ ストライプ幅のレーザでは、さほど顕著ではない。10、20および $25\mu\text{m}$ のストライプ幅のレーザの自然放出光のふるまいは、図4-38の $15\mu\text{m}$ ストライプ幅のレーザのものと同じであった。

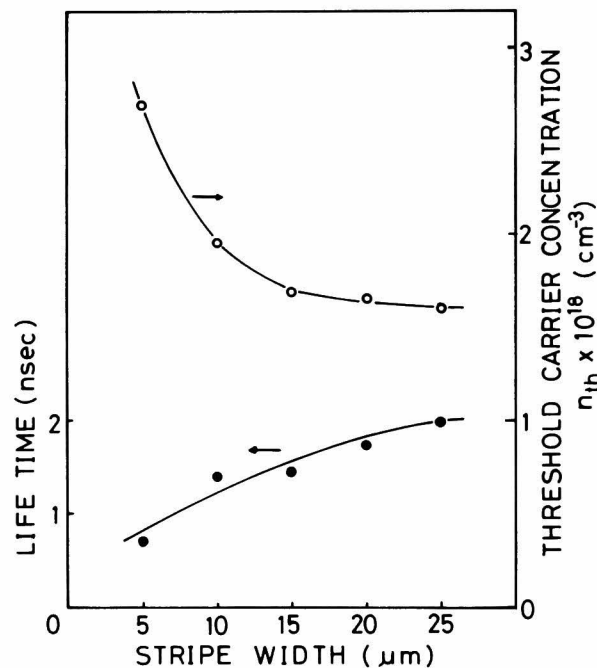


Fig. 4-37 Spontaneous lifetimes at threshold and threshold carrier concentrations as a function of stripe width.

図4-37 レーザのストライプ幅に対するしきい値での自然放出キャリア寿命とキャリア密度の関係

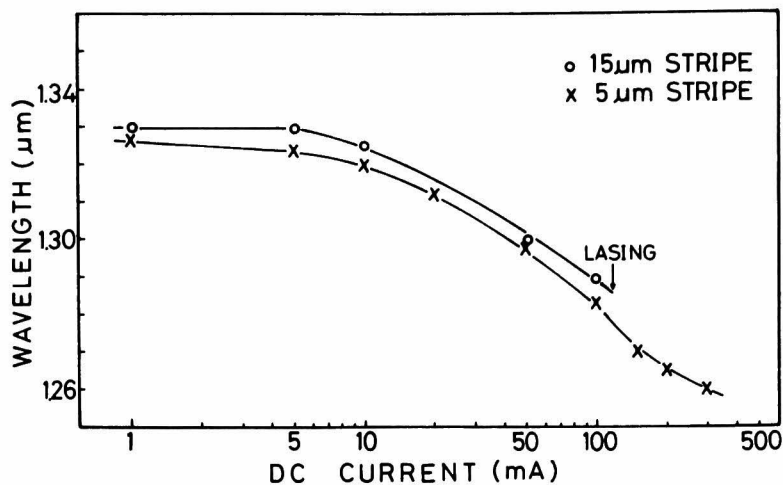


Fig. 4 -38 The peak wavelengths of the spontaneous edge emission spectra of 5- and 15- $\mu\text{m}$ -wide stripe lasers as a function of injection dc current. The 15- $\mu\text{m}$ -wide stripe laser began to lase at 110mA, while the 5- $\mu\text{m}$ -wide stripe laser did not lase in the cw mode.

図 4 -38 5  $\mu\text{m}$  と 15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅レーザの自然放出光ピーク波長の注入電流に対する変化

#### 4. 4. 4 考 察

GaAs / AlGaAs と GaInAsP / InP プレーナ・ストライプ・レーザのふるまいにおける最も大きな違いは、GaInAsP / InP レーザでは 5  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のものの特性が劣っていることである。GaAs / AlGaAs プレーナ・ストライプ・レーザにおいては、ストライプ幅を 5  $\mu\text{m}$  以下にすることにより、しきい値電流値の 6 倍以上の電流に対しても、基本横モード発振が維持されているという優れた性質が得られている<sup>16)</sup>。この場合、Zn の選択拡散用マスクに使用した SiO<sub>2</sub> 膜は、この GaInAsP / InP レーザの場合の入力 (30W) に比べてずっと大きな入力 (150 W) でスパッタされた。

より詳しい情報を得るために、しきい値での注入電子密度、 $n_{th}$  をさまざまなストライプ幅を持つレーザに対して、しきい値での発振波長、 $\lambda$  から推測した。ここで、本研究で最もストライプ幅の広い 25  $\mu\text{m}$  幅のストライプ・レーザでは、横方向の電流ひろがりが無視できると仮定する。そうすると、25  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザに対する  $n_{th}$  は、 $n_{th} = J_{th} \tau / ed$  の式から、 $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と計算される。上式で  $J_{th}$  はしきい値電流密度、 $\tau$  は自然放出キャリア寿命、 $e$  は電子の

持つ電荷，そして  $d$  は活性層の層さである。この  $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の値は，GaAs/AlGaAs レーザの値にかなり近い<sup>23)</sup>。もし，エネルギー・バンド (energy band) 図に対してパラボリック (parabolic) な状態密度を考えるとすれば， $n_{\text{th}}$  は次の式で擬フェルミ・レベル (quasi-Fermi level)  $F_c$  と関係づけられる。

$$n_{\text{th}} = N_c \mathfrak{F}_{1/2} [(F_c - E_c) / k_B T] \quad (4-2)$$

ここで  $\mathfrak{F}_{1/2} [(F_c - E_c) / k_B T]$  はフェルミ・ディラック (Fermi-Dirac) 積分であり， $E_c$  は伝導帯の最も低いエネルギー・レベル， $N_c$  は伝導帯の実効的な状態密度， $k_B$  はボルツマン定数， $T$  は絶対温度である。 $N_c$  は電子の有効質量  $m^*$  に関して次式で表わされる。

$$N_c = 2.5 \times 10^{19} (m^* / m_0)^{3/2} (T / 300)^{3/2} \quad (4-3)$$

ここで  $m_0$  は自由電子の質量である。この 4 元の  $\text{Ga}_{0.28}\text{In}_{0.72}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}$  活性層に対して， $m^* = 0.057 m_0$  の値を用い， $T = 300 \text{ K}$  として  $N_c = 3.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と推定される。もし，電子と正孔の擬フェルミ・レベルの間のエネルギー差， $F_c - F_v$  と発光光子・エネルギーがいろいろなストライプ幅のレーザに対してほぼ一定であり， $F_v$  の変化も小さいと仮定すると，電子の擬フェルミレベル  $F_c$  は， $25 \mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザを標準として，おのおののレーザに対して発振波長  $\lambda$  から推定できる。図 4-37 に遅延時間測定に使用したレーザに対して，推定した  $F_c$  と式 (4-2) から計算した  $n_{\text{th}}$  を同様に示した。この図で， $5 \mu\text{m}$  ストライプ幅レーザの増加した  $n_{\text{th}}$  は顕著であり，Burstein-Moss シフトと関係づけられる。図 4-37 の  $\tau$  と  $n_{\text{th}}$  の結果は，プレーナ・ストライプ・レーザのストライプ端にそって，製造工程中に導入されたある種の欠陥の存在によるものと解釈できるかもしれない。これらの欠陥は非発光な再結合中心として，また光の吸収体として働くであろう。ストライプ全域に対する欠陥領域の面積の割合はストライプ幅が減少するに従って増加するから，キャリア寿命の減少や光損失の増加などの大きな劣化の効果は，狭いストライプ幅のレーザほど大きいであろう。特に， $5 \mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザでは，ストライプの中央部を通る光でさえも，かなりの損失をこうむると考えられる。正味のモード利得はほぼ一定に保たなければならないので，レーザ発振のためには，より高い注入電流が要求される。これが  $5 \mu\text{m}$  ストライプ幅レーザで  $n_{\text{th}}$  が著しく増加した原因であると考えられる。

我々は， $\text{SiO}_2$  マスクを使ってストライプ領域へ Zn を拡散するプロセスが，製造工程の中でも欠陥の生成に最も責任があるものと考えている。 $\text{SiO}_2$  ストライプ構造を持ったウェーハが，Zn 拡散のために加熱された時，ウェーハと  $\text{SiO}_2$  の熱膨張係数の違いのためにストライプ窓の端はウェーハに力を及ぼす。この力は，ウェーハ表面に平行で窓の端に垂直である。これは，ウェーハ内に複雑な歪場を作り出し， $\text{SiO}_2$  の窓の端のすぐ下の場所に強い歪を与える。この歪が拡散され

たZnにより影響が残る、この歪がSiO<sub>2</sub>膜を取り除いた後もレーザの特性に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

また、Znの選択拡散の間に、ある種の転位が導入された可能性も考えられる。GaAs/AlGaAsプレーナ・ストライプ・レーザでは、ストライプ構造製作のためのZnの選択拡散により、ストライプ部に小さな転位ループ(loop)が時々導入されることを、透過電子顕微鏡で観察した報告がある<sup>26)</sup>。従って、この現象を明らかにするためには、プロセスにより生ずる欠陥に関する詳細な実験が必要とされるであろう。

これらの歪により導入された欠陥は、レーザの横モードに影響を与えているように思われる。10μmストライプ幅のレーザの外部微分量子効率が增加しているのは、Zn拡散時に導入された歪と関係があるかもしれない。もし、いかなる歪も受けなかったならば、このレーザは図4-32で示したよりも低いしきい値で発振し、よりよいL-I特性を示す可能性も考えられる。

もう1つ注意しなければならない点は、この研究で用いたInP基板の品質の悪さである。この基板のエッチピット密度は $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。従って、エッチピット密度の低い高品質のInP基板上に成長させたウェーハを使って同様の実験を行なうと、Zn拡散がGaInAsP/InPプレーナ・ストライプ・レーザの特性にどのような影響を与えるかについて、より有益な情報が得られるものと考えられる。

これらの基板の品質による影響やSiO<sub>2</sub>膜拡散マスクによる歪の影響を明らかにするために、エッチピット密度の小さい高品質の基板を用い、また、Zn拡散マスクとしてエピタキシャル成長させたInP層を使用する新しい方法を考案して、プレーナ・ストライプ・レーザを製作した。これらの結果について次節で述べる。

## 4.5 InP拡散マスクによるプレーナ・ストライプ・レーザ

### 4.5.1 序

前節4.4で述べたように、スパッタ蒸着したSiO<sub>2</sub>膜をZn拡散用マスクとして用いて製作したGaInAsP/InPプレーナ・ストライプ・レーザでは、15μmストライプ幅のレーザで良好な発振特性が得られたけれども、5μmストライプ幅の狭ストライプレーザでは、発光特性に悪い影響が現われた。そこで、前述したようにZnの選択拡散マスクとしてSiO<sub>2</sub>膜の代りに結晶成長時にキャップ層上にさらにもう一層つけたInP層を用い、一部をエッチングで窓あけし、段差をつけることにより、選択拡散を行う方法を考案した。この方法を用いれば、InPマスク層とGaInAsP/InP DHウェーハの熱膨張係数の差が非常に小さくなるために製造工程で受ける歪が



低減できると考えられる。

本節では、この新しい方法で製作したプレーナ・ストライプ・レーザについて、狭ストライプ・レーザの特性を中心に述べる。また、InP 基板品質がレーザ特性に与える影響についても調べるために、エッチピット密度の大きい低品質の基板と小さい高品質の基板上に、それぞれ DH 構造を成長させたウエーハから作ったレーザの特性について、比較した結果についても述べる<sup>27)</sup>。

#### 4.5.2 ダイオード製作

ここで述べるプレーナ・ストライプ・レーザの製作方法は、Zn の拡散マスクとして InP 層を使用した以外は、前のプレーナ・ストライプ・レーザと同じである。300  $\mu\text{m}$  厚の (001) 面 InP 基板上に通常の液相成長法で Sn ドープの InP 閉じ込め層 ( $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 8  $\mu\text{m}$  厚), ノンドープの GaInAsP 活性層 (0.2  $\mu\text{m}$  厚), Zn ドープの InP 閉じ込め層 ( $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , 1.5  $\mu\text{m}$  厚), Sn ドープの GaInAsP キャップ層 ( $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  厚), ノンドープの InP マスク層 (1  $\mu\text{m}$  厚) の 5 層を成長させた。InP 基板の品質がレーザ特性に与える影響について調べるために、2 種類の基板を使用した。1 種類は、今までのストライプ・レーザの製作に使用してきた通常の Sn ドープの InP 基板 (エッチピット密度  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) であり、他方は低エッチピット密度 ( $< 500 \text{ cm}^{-2}$ ) の S ドープの基板であった<sup>28)</sup>。これらのウエーハを用いて 4.2.5 項で述べた方法に従ってレーザを作製した。我々が製作するのに成功した最も狭いストライプ幅は、5  $\mu\text{m}$  であった。またヘキ開で作ったレーザのキャビティ長は、およそ 250  $\mu\text{m}$  であった。

#### 4.5.3 特 性

この新しい方法で製作したプレーナ・ストライプ・レーザにおいて、狭いストライプ幅 ( $< 7 \mu\text{m}$ ) のレーザと広いストライプ幅のレーザの特性を比較する。図 4-39 の(a)と(b)に、3 種類の異なったウエーハから製作したさまざまなストライプ幅を持つプレーナ・ストライプ・レーザのパルス動作時の発振しきい値電流と発振波長の代表値を示してある。ウエーハ A の基板は、 $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$  のエッチピット密度を持ち、ウエーハ B と C の基板は  $500 \text{ cm}^{-2}$  以下のエッチピット密度である。この 2 種類の基板上に成長させた多くのウエーハからレーザを作って、その発振特性を比較したが、顕著な差は認められなかった。電流しきい値  $I_{\text{th}}$  は、15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザに対してはおよそ 100 mA であり、ストライプ幅が減少するに従ってかなり増加した。また、狭ストライプ・レーザでは発光出力の短波長側への移動が見られた。図 4-40 は、6  $\mu\text{m}$  と 15  $\mu\text{m}$  のストライプ幅のレーザのしきい値付近での近視野像を示している。このパターンは、赤外線ビジ

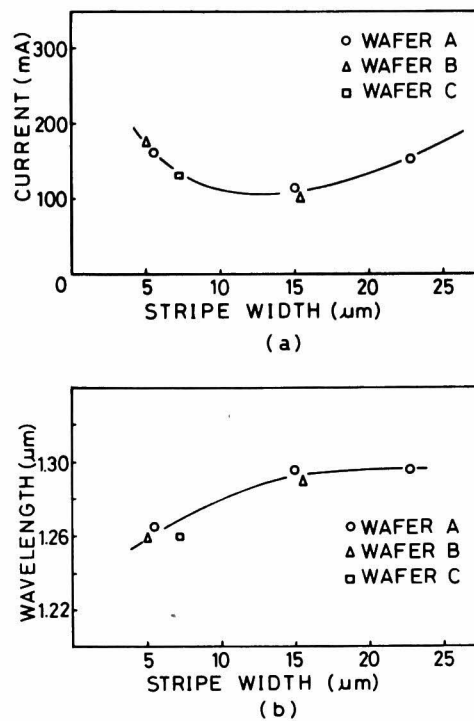


Fig. 4-39 Typical values of the lasing threshold currents (a) and the lasing wavelengths (b) of the planar stripe lasers of different stripe width from three different wafers in pulsed operation (200 nsec, and 1,000 pps). Wafer A was grown on the substrate of high etch pit density ( $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ), and wafer B and C were grown on the substrates of low etch pit density ( $< 500 \text{ cm}^{-2}$ ).

図 4-39 200 ナノ秒，毎秒 1,000 回のパルス印加時におけるプレーナ・ストライプ・レーザのストライプ幅と電流しきい値(a)，発振波長(b)の関係。ウエーハ A は高エッチピット密度( $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ )の基板上に，ウエーハ B と C は低エッチピット密度( $500 \text{ cm}^{-2}$ 以下)の基板上に成長させたもの。

コン・カメラを使用して観測した。これらの 2 つのレーザで横基本モード発振が得られているのがわかる。注意すべき点は，6 μm ストライプ幅のレーザの近視野像幅が 15 μm ストライプ幅のレーザのそれに比べて，ストライプ幅が狭いにもかかわらず広がっていることである。図 4-41 は，6 μm ストライプ幅のレーザの接合面に平行なファース・フィールド・パターンを 2 つの駆動電流値に対して示したものである。 $I = 1.09 I_{th}$  の時のパターンは，正規分布でなく  $32^\circ$  の半値全角を持っている。そして，電流が増加するとパターンには 2 つのピークが現われるようになる。

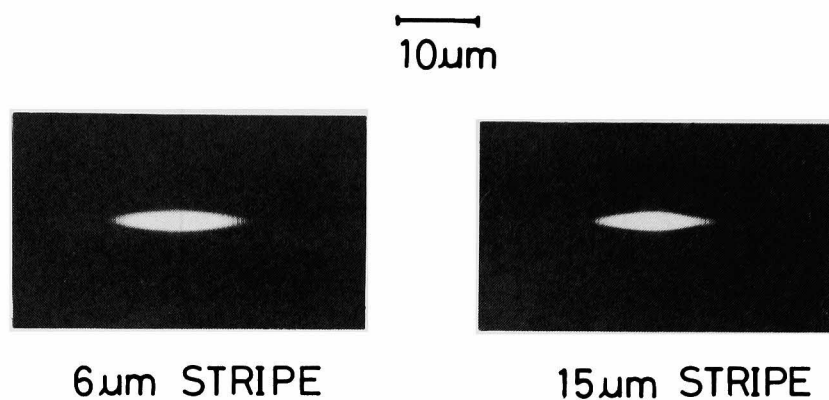


Fig. 4-40 Near-field patterns for the planar stripe lasers of 6- and 15- $\mu\text{m}$  wide stripes just above the threshold.

図 4-40 6  $\mu\text{m}$  と 15  $\mu\text{m}$  幅のプレーナ・ストライプ・レーザのパルス発振時の近視野像

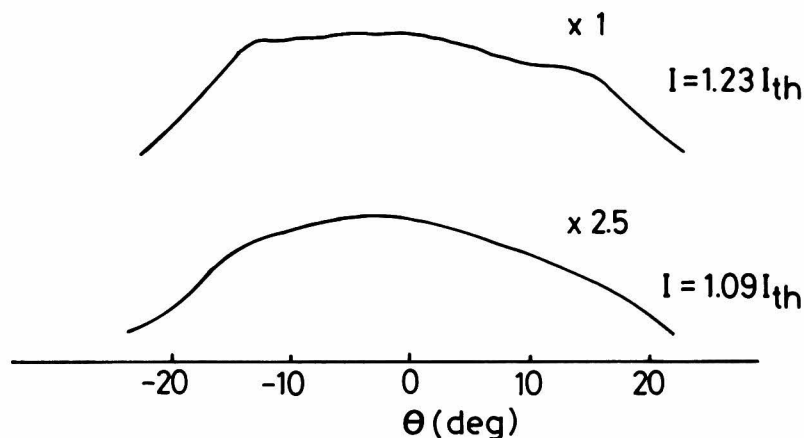


Fig. 4-41 Far-field patterns along the junction plane of a 6- $\mu\text{m}$ -wide stripe laser.

図 4-41 6  $\mu\text{m}$  幅ストライプ・レーザの接合面に平行な方向の遠視野像

これらの特性は、Asbeck ら<sup>29)</sup>により理論的にまた実験的に報告されている GaAs / AlGaAs の狭ストライプ レーザの横モードのふるまいによる特性に非常によく似ている。彼らの理論は、注入されたキャリアの導波効果による横モードのふるまいについての首尾一貫したモデルによるものであるが、その理論では狭ストライプ・レーザにおいて接合面にそって特に広い近視野像が得られ、遠視野像は対称的な2つのピークにより特徴づけられる。そして、これらの特性が現われる原因は、球面収差の存在に似た伝搬モードにおける位相フロントの変形によるものと考えて

いる。 $I_{th}$  の計算値は、ストライプ幅が減少するにつれて、かなり増加する結果が得られ、 $I_{th}$  が増加する原因は、伝搬モード分布と正味の光利得を示す活性層の領域との重なり部分が、ストライプ幅が狭くなるにつれて減少するためであることがわかった。この増加した  $I_{th}$  に対応して光利得のピークの計算値は大きくなり、この高い利得値を得るために、キャリア濃度が大きくなって Burstein - Moss シフトにより発振出力が短波長側へ移動するものと推定される。そしてこれらの理論的に検討された結果は、GaAs / AlGaAs 狭ストライプ・レーザの実験で確認されている。

本節で観察した GaInAsP / InP 狭ストライプ・レーザの発振特性は、この GaAs / AlGaAs 狭ストライプ・レーザのものと非常によく似ているので、GaInAsP / InP レーザにおける横モードのふるまいは、注入キャリアの導波効果によるものと考えることができる。もし、これらの GaInAsP / InP ストライプ・レーザが、つくりつけの導波路構造を持っていたならば、<sup>30 ~ 33)</sup> ストライプ幅が狭くなっても  $I_{th}$  の増加や発振波長の移動は起らないであろうと考えられる。実際、本研究に関連して製作した埋め込みストライプ・レーザでは、ストライプ幅が  $2\ \mu\text{m}$  まで狭くなっても、発振しきい値電流密度や発振波長は、ほとんど変化しないことを確認している<sup>13)</sup>。

$6\ \mu\text{m}$  と  $15\ \mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザに対する光出力  $L$  と入力電流  $I$  の特性を図 4-42 に示す。

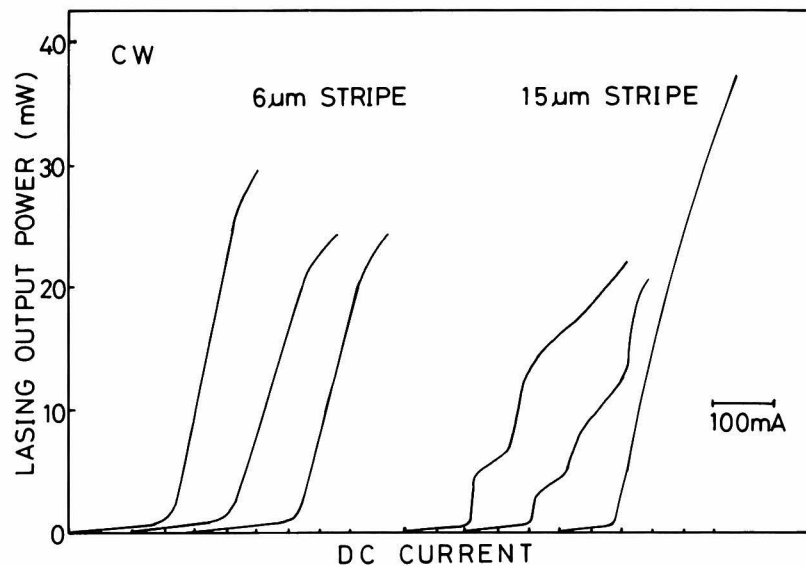


Fig. 4-42 Characteristics of output power from one face vs dc drive current for 6- and 15- $\mu\text{m}$ -wide stripe lasers. For the sake of clarity, the zero points of current in a horizontal axis are shifted for each laser.

図 4-42  $6\ \mu\text{m}$  と  $15\ \mu\text{m}$  幅ストライプ・レーザの電流－光出力特性（片面からの出力）。電流の零点は各レーザに対して異なる。

6  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザでは，入力電流に対して光出力が直線的に増加する関係が得られている。これらのレーザは，片面20mW以上の光出力まで横基本モードで発振し，外部微分量子効率はほぼ片面20%であった。このL-I特性における良好な性質は，本研究で調べたすべての狭ストライプ・レーザで観測された。15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザは一般的に数 mW の光出力範囲内で横基本モード発振をし，注入電流をそれ以上増加させると多重モード発振に変わった。また，15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザでは，二・三のものがほぼ直線的なL-I特性を示したが，大部分のレーザではL-I特性に大きな非直線性（キンク）が現われた。

図4-43は，代表的な6  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザからの光出力スペクトルを3つの電流値に対して示している。ちょうど電流しきい値のあたりでは，多くの縦モードが存在している。しかし，電流が増加するにつれて，1つのモードが優勢になってくる。狭ストライプ・レーザでは，横基本モードが安定化された領域では単一縦モード発振が優勢であった。この特徴は，大容量長

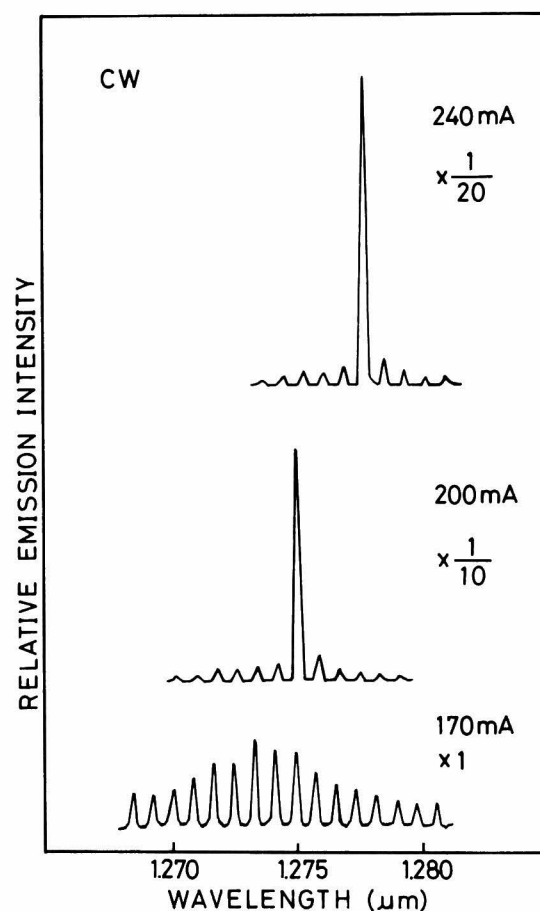


Fig. 4-43 Emission spectra for room-temperature cw operation of a 6- $\mu\text{m}$ -wide stripe laser.

図4-43 6  $\mu\text{m}$  幅ストライプ・レーザの室温連続動作時の発振スペクトル

距離光ファイバー伝送システムの光源として、たいへん有益なものである。長波長側へモードが移っていくのは電流が増加するにつれて接合の温度が増加するからである。

図4-44は、6  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザの動特性を示している。この狭ストライプ・レーザは、緩和振動を示さず、光出力の漸進的な増加（sag）を示した。これと同じ現象がGaAs/AlGaAsの狭ストライプ・レーザで観察されている<sup>16)</sup>。

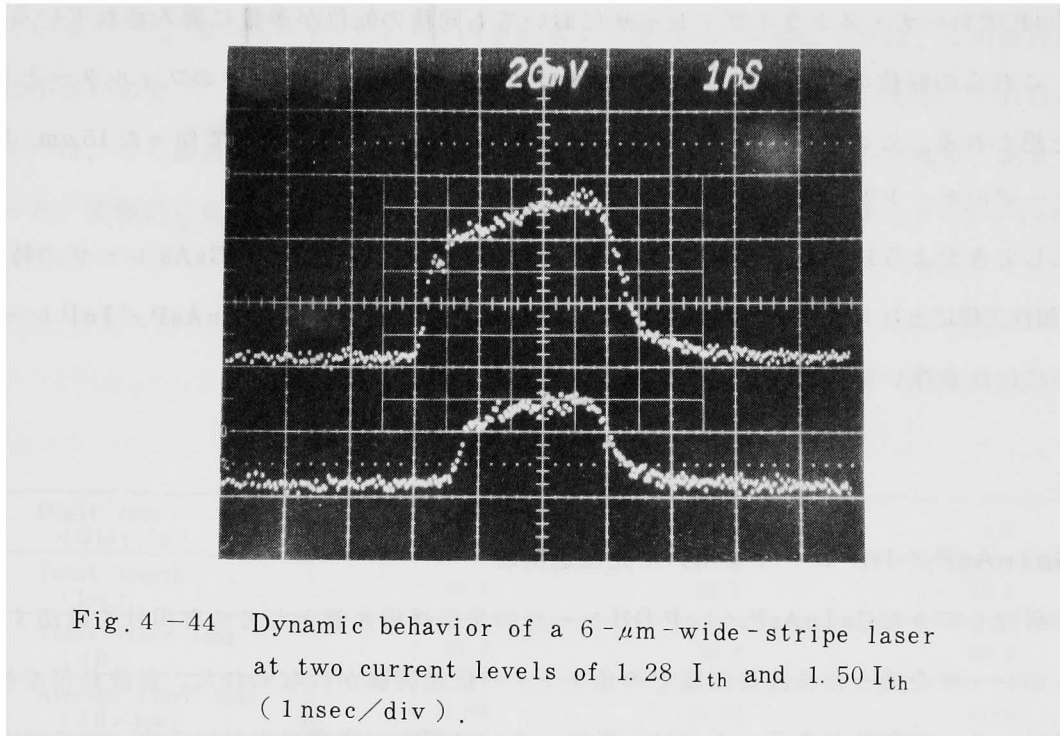


Fig. 4-44 Dynamic behavior of a 6- $\mu\text{m}$ -wide-stripe laser at two current levels of  $1.28 I_{th}$  and  $1.50 I_{th}$  (1nsec/div).

図4-44  $1.28 I_{th}$  と  $1.50 I_{th}$  の電流パルス印加時における6  $\mu\text{m}$  幅ストライプ・レーザの動特性

本節で研究したGaInAsP/InP狭ストライプ・レーザ（タイプ1）の発振特性は、前節で述べたSiO<sub>2</sub>スパッタ膜をZn拡散マスクとして製作した狭ストライプ・レーザ（タイプ2）の特性とかなり異なっている。タイプ1のレーザの $I_{th}$ の増加は、タイプ2のレーザのそれに比べて小さい。また、タイプ1のレーザは横基本モードで発振したのに対してタイプ2のレーザは、しきい値付近のところでも多重モード発振をした。この2種類のレーザの間の違いの原因は、Zn拡散の間に歪により導入される欠陥の量の差に帰することができるように思われる。なぜならば、製作工程で少しの歪しか受けけないタイプ1のレーザは、製作工程での歪によりその特性がほとんど影響されないGaAs/AlGaAs狭ストライプ・レーザ<sup>16)</sup>と同じふるまいを示すからである。InPマスクを使って作った15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザのモード安定性は、SiO<sub>2</sub>スパッタ膜を使って作った同じストライプ幅のレーザのそれほどはよくなく、同じ幅のGaAs/AlGaAsストライ

プ・レーザのモード安定性と似ていた。従って、スパッタ  $\text{SiO}_2$  膜を Zn 拡散マスクとして使用して使った  $15\ \mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザがよいモード安定性を示すのは、Zn 拡散の間に歪により導入された欠陥と関係しているかもしれない。GaAs プレーナ・ストライプ・レーザでは、前節でも述べたように、ストライプ領域形成のための選択 Zn 拡散時に、小さな転位ループが時々ストライプ領域に導入されることが報告されている<sup>26)</sup>。  $\text{SiO}_2$  スパッタ膜を使って製作した GaInAsP/InP プレーナ・ストライプ・レーザにおいても同種の転位が多量に導入されていると考えられ、これらの転位の入ったストライプ領域は、損失的な横基本モードのフィルターとして動作すると思われる。この損失的なフィルターが、  $\text{SiO}_2$  スパッタ膜を使って作った  $15\ \mu\text{m}$  ストライプ幅レーザのモード安定性の理由であろう<sup>34)</sup>。

以上示してきたように、GaInAsP/InP レーザの特性は、GaAs/AlGaAs レーザの特性に比べて、製作工程により大きく影響されており、優れた発振特性を持つ GaInAsP/InP レーザを作るためには注意深い製作工程が必要であるように思われる。

#### 4.6 GaInAsP/InP レーザを用いた光伝送実験

今まで研究してきた GaInAsP/InP DH レーザの光伝送用光源としての有用性を確認するために、このレーザを使った長波長領域での光ファイバ伝送実験が行なわれた。長波長帯を使用することには、2つの利益がある。1つは、光ファイバの損失が非常に少ないこと、つまり、長距離伝送が期待できることである。もう1つは、伝送特性に対して低分散のため、大容量の伝送が可能な点である。日本電信電話公社では、これらの利点を確認するために2つの伝送システム、つまり単一モード・ファイバ伝送実験とグレーデッド・インデックス型多重モード・ファイバ伝送実験を研究している。

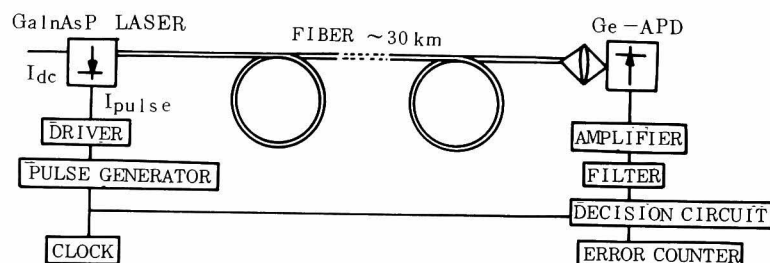


Fig. 4-45 Single-mode fiber transmission experiment system configuration.

図 4-45 単一モード・ファイバ伝送実験装置

図 4-45は、単一モード・ファイバ伝送実験の構成図を示している。レーザの光出力は、単一モード・ファイバの端に直接入射されている。そしてファイバを通ってきた光信号は、Ge のAPDを使って検波されている。表 4-2 は、この結果を要約している。レーザの発振波長は、ほぼ  $1.3\ \mu\text{m}$  である。レーザを直接  $1.6\ \text{Gbit/s}$  まで変調して作った光信号が伝送され、 $100\ \text{Mbit/s}$  の信号で  $30\ \text{km}$ 、 $1.2\ \text{Gbit/s}$  の信号で  $23\ \text{km}$ 、 $1.6\ \text{Gbit/s}$  の信号で  $13\ \text{km}$  の伝送距離が確認されている<sup>9, 35)</sup>。単一モード・ファイバ内を伝送する間のパルスの広がりには、この波長領域では非常に小さいので<sup>36)</sup>、この伝送距離は光損失により制限されているといえる。これらの用いたファイバは、ごく最近に作ったものでなかったために、その損失値は均一でなく、あまり低くはなかった。究極的に低損失化されたファイバを用いることにより、単一モード・ファイバ伝送系で

表 4-2 単一モード・ファイバ伝送実験結果

Table 4-2 Single-mode fiber transmission experiments.

Digit rate (Gbit/s)	0.1	1.2	1.6
Total length (km)	30.1	22.7	13.1
Total fiber loss (dB)	31.2	20.9	10.4
Average fiber loss (dB/km)	1.04	0.92	0.79

Wavelength  $\lambda = 1.3\ \mu\text{m}$

は、 $1.6\ \text{Gbit/s}$  の信号を  $40\ \text{km}$  伝送することが期待できる。

図 4-46は、グレーデッド・インデックス型多重モード・ファイバ伝送実験の結果を示している。この場合、ファイバの平均損失値は非常に低く、 $1.3\ \mu\text{m}$  で  $0.6\ \text{dB/km}$  であった。また、このファイバの屈折率分布は  $1.27\ \mu\text{m}$  で最適化されていた。得られた伝送距離は、 $32\ \text{Mbit/s}$  の信号で  $62.3\ \text{km}$ 、 $100\ \text{Mbit/s}$  の信号で  $52.6\ \text{km}$ 、 $400\ \text{Mbit/s}$  の信号で  $20\ \text{km}$  であった<sup>37)</sup>。

これらの伝送システムは、陸上や海底ケーブルを使ったさまざまな用途に対して非常に有用なものであり、今後広範に使用されていくであろう。



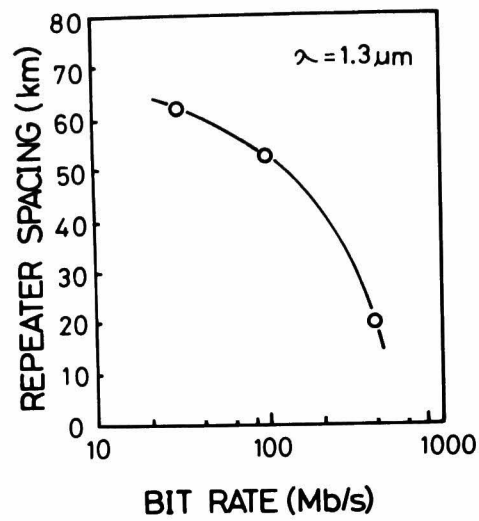


Fig. 4 -46 Attained repeater spacing in graded-index multimode fiber transmission experiments. Average fiber loss at  $1.3 \mu\text{m}$  is  $0.6 \text{ dB/km}$ , and the profile of the graded-index fiber is optimized at  $1.27 \mu\text{m}$ .

図 4 -46 グレーデッド・インデックス型多重モード・ファイバ  
伝送実験での中継間隔の実現値

#### 4.7 ま と め

以上のように本章においては、GaInAsP/InP DHレーザの製法とその発振特性に関して本研究で明らかにした事柄について述べてきた。以下にその要約を示す。

- 1) InP 結晶やGaInAsP 混晶は、GaAs 結晶に比べてやわらかいためもあり、そのプロセスにおいては、GaAs / AlGaAs レーザの製作以上に注意を必要とする。その中で最も重要なものが p 型電極の接触抵抗の問題である。p 型 InP は良好な抵抗性電極を得るのが困難で、条件を十分におさえて素子製作を行っても再現性に問題があった。この解決のために本研究ではGaInAsP キャップ層を導入し、p 型電極の接触抵抗を再現性よく下げることができるのを見い出した。
- 2) レーザの活性層の厚みの最適化などの液相成長条件、プロセス技術の確立により室温連続発振しきい値 100 mA、外部微分量子効率30% (片面) の SiO<sub>2</sub> ストライプやプレーナ・ストライプ構造のレーザを得た。これらのストライプ・レーザの中には、直流印加時だけでなく高速変調時にもほぼ単一縦モード発振をするものが得られ、高速信号伝送の光源として好ましい性質を示した。
- 3) このGaInAsP/InP レーザの最大の問題点は、発振の電流しきい値の温度依存性が大きく、高温での連続発振が困難なことであるが、埋め込みストライプ・レーザの製作により、100 °Cでの連続発振を確認することができた。この埋め込みストライプ・レーザは、この高温連続動作が可能という利点から、GaInAsP/InP レーザにおいて重要な地位を占めていくものと考えられる。
- 4) Zn の選択拡散マスクに SiO<sub>2</sub> スパッタ膜を使用して製作したプレーナ・ストライプ・レーザの発振特性は、ストライプ幅によってかなり変化し、そのストライプ幅依存性は、同じプロセスで作ったGaAs / AlGaAs レーザのそれと異なっていた。10, 15, および 20  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のGaInAsP/InP プレーナ・ストライプ・レーザは、横基本モードで発振し、特に 15  $\mu\text{m}$  幅のレーザは片面 22 mW の光出力まで横基本モードで発振し、広い電流範囲で単一縦モード発振をするという良好なモード特性を示した。他方、25  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザは多重モードで発振をした。15, 20, および 25  $\mu\text{m}$  幅のレーザは、しきい値以上で入力電流に対し片面 50 mW の光出力まで直線的に増加し、外部微分量子効率が片面 20~30% という同様な光出力ー電流特性を示した。10  $\mu\text{m}$  幅のレーザの光出力ー電流特性には、すべてに大きな屈曲点 (キंक) が見られ、しきい値付近では片面 40% にも達する外部微分量子効率の増加が見られた。また、5  $\mu\text{m}$  幅のレーザでは、しきい値電流が大きく増加し、発振波長が短波長

へ移動するという特異な特性が得られた。

- 5) この発振特性のストライプ幅依存性は、 $\text{SiO}_2$  スパッタ膜を使用して行った Zn 拡散時にレーザに導入される歪と関係があると考えられたので、結晶成長時に GaInAsP キャップ層上にさらにもう一層つけた InP 層を Zn 拡散マスクとして用いる方法を考案した。この新しい方法で作った  $7\ \mu\text{m}$  以下の狭ストライプ・レーザは、片面 20 mW 以上の光出力まで横基本モード発振を行い、その範囲で単一縦モード発振が得られた。そのしきい値電流は、ストライプ幅が狭くなるにつれてかなり増加し、発振波長の短波長側への移動が見られた。また、狭ストライプ・レーザの接合面にそっての近視野像は特に広く、遠視野像は対のピークで特徴づけられた。これらの発振特性は、活性層内に注入されたキャリアの導波効果に基づく提案されている理論解析のモデルによりよく説明された。
- 6) この GaInAsP / InP レーザの光伝送用光源としての有用性を確かめるために行なった、単一モード・ファイバ、ならびにグレーデッド・インデックス型多重モード・ファイバ伝送実験では、それぞれ  $1.6\ \text{Gbit/s}$  の信号を 13 km,  $32\ \text{Mbit/s}$  の信号を 62.3 km 伝送するなど、長距離大容量伝送用光源としての可能性を明らかにした。

#### 第 4 章

- (1) J.P.Donnelly and C.E.Hurwitz, Solid - State Electron., 20, 727 (1977)
- (2) J.P.Donnelly and C.E.Hurwitz, Appl. Phys. Lett., 31, 418 (1977)
- (3) S.Y.Chiang and G.L.Pearson, J.Appl. Phys., 46, 2986 (1975)
- (4) J.A.Amick, G.L.Schnable, and J.L.Vossen, J.Vac.Sci & Technol., 14, 1053 (1977)
- (5) B.Molnar, J.Electrochem. Soc., 123, 767 (1976)
- (6) M.B.Panish, J.Phys. Chem. Solids, 27, 291 (1966)
- (7) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1273 (1977)
- (8) M.G.Astles, F.G.H.Smith and E.W.Williams, J.Electrochem. Soc., 120, 1750 (1973)
- (9) H.Yonezu, I.Sakuma, K.Kobayashi, T.Kamejima, M.Ueno, and Y.Nannichi, Japan. J. Appl. Phys., 12, 1585 (1973)
- (10) J.Yamada, M.Saruwatari, K.Asatani, H.Tsuchiya, A.Kawana, K.Sugiyama, and T.Kimura, IEEE J. Quant. Electron., QE-14, 791 (1978)
- (11) Y.Horikoshi and Y.Furukawa, Japan. J. Appl. Phys., 18, 809 (1979)
- (12) G.H.B.Thompson and G.D.Henshall, Electron. Lett., 16, 42 (1980)
- (13) H.Kano and K. Sugiyama, J. Appl. Phys., 50, 7934 (1979)
- (14) C.C.Shen, J.J.Hsieh, and T.A.Lind, Appl. Phys. Lett., 30, 353 (1977)
- (15) 尾江, 篠田, 杉山, 応用電子物性分科会研究例会資料, No 372, p.39 (1977)
- (16) T.Kobayashi, H.Kawaguchi, and Y.Furukawa, Japan. J. Appl. Phys., 16, 601 (1977)
- (17) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, J. Appl. Phys., 51, 43 (1980)
- (18) W.Susaki, T.Tanaka, H.Kan, and M.Ishii, IEEE J. Quantum Electron., Q E - 13 587 (1977)
- (19) K.Aiki, M.Nakamura, T.Kuroda, J.Umeda, R.Ito, N.Chinone, and M.Maeda, IEEE J. Quantum Electron., Q E - 14, 89 (1978)
- (20) K.Kobayashi, R.Lang, H.Yonezu, I.Sakuma, and I.Hayashi, Japan. J. Appl. Phys., 16, 207 (1977)
- (21) K.Konnerth and C.Lanza, Appl. Phys. Lett., 4, 120 (1964)
- (22) E.Burstein, Phys. Rev., 93, 632 (1954) ; T.S.Moss, Proc. Phys. Soc., B76, 775 (1954)

- 23 H. Kressel and J.K. Butler, Semiconductor Lasers and Heterojunction LED's (Academic, New York, 1977 ) p.259
- 24 H.C. Casey, Jr. and M.B. Panish, Heterostructure Lasers (Academic, New York, 1978 ), part A, p.196
- 25 R. J. Nicholas, J. C. Portal, C. Houlbert, P. Perrier, and T. P. Pearsall, Appl. Phys Lett., 34, 492 (1979)
- 26 H. Saito and T. Kawakami, IEEE J. Quantum Electron., QE-13, 564 (1977)
- 27 K. Oe, S. Ando, and K. Sugiyama, J. Appl. Phys., 51, 3541 (1980)
- 28 Y. Seki, H. Watanabe, and J. Matsui, J. Appl. Phys., 49, 822 (1978)
- 29 P. M. Asbeck, D. A. Cammack, J. J. Daniele, and V. Klebanoff, IEEE J. Quantum Electron., QE-15, 727 (1979)
- 30 H. Kano, K. Oe, S. Ando, and K. Sugiyama, Japan. J. Appl. Phys., 17, 1887 (1978)
- 31 A. Doi, N. Chinone, K. Aiki, and R. Ito, Appl. Phys. Lett., 34, 393 (1979)
- 32 H. Nishi, Y. Yaro, Y. Nishitani, Y. Akita, and M. Takusagawa, Appl. Phys. Lett., 35, 232 (1979)
- 33 J. J. Hsieh, IEEE J. Quantum Electron., QE-15, 694 (1979)
- 34 H. Kawaguchi and T. Ikegami, IEEE J. Quantum Electron., QE-16, 78 (1980)
- 35 J. Yamada, S. Machida, T. Kimura, and T. Takata, Electron. Lett., 15, 278 (1979)
- 36 A. Kawana, M. Kawachi, T. Miyashita, M. Saruwatari, K. Asatani, J. Yamada, and K. Oe, Optic Letters, 2, 106 (1978)
- 37 T. Ito, K. Nakagawa, S. Shimada, K. Ishihara, Y. Ohmori, and K. Sugiyama, Proc. Int. Conf. Topical Meeting on Optical Fiber Communication, 1979, 6 (unpublished)

## 第5章 結 論

以上のように、本論文では光伝送用光源として最も有望であると考えられる  $\text{GaInAsP}/\text{InP}$  ダブルヘテロ構造ダイオードについてその結晶成長から素子製作、レーザ発振特性に到る研究について述べてきた。本研究によって得られた主な成果は次の通りである。

(1)  $\text{InP}$  基板上に液相成長法により  $\text{GaInAsP}$  混晶を成長させる時、飽和法により求めた液相線は面方位依存性を持つこと、また、この液相線を使って  $\text{InP}$  基板上にエピタキシャル成長させた固相の組成も、基板面方位によって異なることを始めて明らかにした。また、 $\text{InP}$  基板上に格子整合する良質の  $\text{GaInAsP}$  エピタキシャル膜を成長させる条件を明らかにし、レーザ製作用の  $\text{GaInAsP}/\text{InP}$  ダブルヘテロ構造ウェーハを得る技術を確立した。

(2)  $\text{GaInAsP}/\text{InP}$  ダブルヘテロ構造における  $\text{GaInAsP}$  混晶の格子変形の様子と、ミスフィット転位と格子不整合の関係を調べ、以下のことを明らかにした。

$\text{GaInAsP}$  層と  $\text{InP}$  層間の格子定数（ウェーハ表面に垂直方向）の格子不整合が  $5 \times 10^{-3}$  以下の時は、ヘテロ界面にミスフィット転位は観測されず、格子不整合がそれ以上あっても  $6.4 \times 10^{-3}$  以下の範囲では、ミスフィット転位の有無にかかわらず、 $\text{GaInAsP}$  層の格子はテトラゴナルに変形して、横方向の格子定数を  $\text{InP}$  の格子定数にほぼ等しく保つように留まっていることがわかった。

(3)  $\text{GaInAsP}/\text{InP}$  レーザの製作プロセス技術の中で特に困難とされる p 型抵抗性電極に対する問題を、 $\text{GaInAsP}$  キャップ層を導入することにより解決し、低抵抗で再現性のよい p 型に対する抵抗性電極を得ることができた。この結果、100 mA 前後の電流しきい値を持ち、外部微分量子効率60%のレーザが得られた。

(4)  $\text{Zn}$  の拡散用マスクに  $\text{SiO}_2$  スパッタ膜を使用して製作したプレーナ・ストライプ・レーザの発振特性が、ストライプ幅にどのように依存しているかを示し、プロセス中に受ける歪の影響が、この  $\text{GaInAsP}/\text{InP}$  レーザでは、 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$  レーザよりも大きいこと、15  $\mu\text{m}$  ストライプ幅のレーザで、片面22 mWの光出力まで横基本モード発振をし、広い電流範囲で単一縦モード発振をするものが得られたことを示した。

(5) 狭ストライプ幅のレーザの製作プロセス歪を軽減するために、 $\text{InP}$  のエピタキシャル膜を  $\text{Zn}$  拡散用マスクとする新しいプロセスを開発し、良好な発振特性を持つ狭ストライプ・レーザを得た。

- (6) 本研究で製作したGaInAsP / InPレーザを使用して光ファイバ伝送実験を行った。高速変調時にもほぼ単一縦モード発振をするレーザを使った単一モード・ファイバ伝送実験では、1.6 Gbit / s の信号を 13 km、1.2 Gbit / s の信号を 23 km、100 Mbit / s の信号を 30 km 伝送するのに成功した。またグレーデッド・インテックス型多重モード・ファイバ伝送実験では、32 Mbit / s の信号が 62.3 km、100 Mbit / s の信号が 52.6 km、400 Mbit / s の信号が 20 km の距離を伝送できるなど、このレーザが長距離大容量伝送用光源として良好な特性を示すことを明らかとした。

## 謝

## 辞

本論文をまとめるにあたり，御懇切なる御指導，御鞭撻を賜った京都大学工学部電気工学科佐々木昭夫教授に謹んで深謝の意を表します。また貴重な御教示，御助言を頂いた同電子工学科川端昭教授，池上文夫教授，高木俊宜教授，松波弘之助教授に深く感謝申し上げます。

本研究は，武蔵野電気通信研究所杉山耕一研究専門調査役の御指導のもとに行われたもので，同調査役の絶えまざる御教示と御指導によって達せられたものである。ここに心から感謝を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，野田健一東京農工大教授（前，武蔵野電気通信研究所基礎研究部長），武蔵野電気通信研究所畔柳功芳基礎研究部長，古川吉孝特別研究室長，隈部建治第七研究室長には多大の御指導御鞭撻を戴きました。ここに深く感謝致します。

また，有益な御討論及び実験上の御協力をいただいた武蔵野電気通信研究所永井治男研究専門調査役，堀越佳治研究専門調査役，小林猛研究専門調査役，松本信雄研究専門調査員，第七研究室篠田幸信研究主任，椿光太郎研究主任，安藤精後社員，およびに豊田自動車中央研究所加納浩之氏に感謝致します。



## 付 録

無歪なエピタキシャル層と基板間の格子不整合の値  $f$  と、歪んだエピタキシャル層と基板間の格子不整合の値  $f_{\perp}$  の関係を求めるために、次のような式の導出を行う。まず、フック (Hooke) の法則により、応力成分は歪成分の 1 次関数となる。

立方結晶の場合は

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} \quad (\text{付-1})$$

と表わされる。ここで  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  は弾性スティフネス (stiffness) 定数である。この結晶が等方性 (isotropic) ならさらに

$$C_{11} - C_{12} = 2 C_{44} \quad (\text{付-2})$$

の関係が成り立つ。

ここで、Z 方向に 1 軸性の歪がかかり、他は自由であるとする、

$$\begin{pmatrix} X_x = Y_y = Y_z = Z_x = X_y = 0 \\ e_{yx} = e_{zx} = e_{xy} = 0 \\ e_{xx} = e_{yy} \end{pmatrix} \quad (\text{付-3})$$

これを考慮して、(付-1) 式より

$$\begin{aligned} 0 &= C_{11} e_{xx} + C_{12} e_{yy} + C_{12} e_{zz} \\ &= (C_{11} + C_{12}) e_{xx} + C_{12} e_{zz} \\ \therefore e_{xx} &= \frac{-C_{12}}{C_{11} + C_{12}} e_{zz} \equiv -\nu e_{zz} \end{aligned} \quad (\text{付-4})$$

とポアソン比  $\nu$  が定義できる。また式 (付-1) より

$$\begin{aligned} Z_z &= 2 C_{12} e_{xx} + C_{11} e_{zz} \\ &= \left( \frac{-2 C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}} + C_{11} \right) e_{zz} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2 C_{12})}{C_{11} + C_{12}} e_{zz} \end{aligned}$$

$$\equiv E e_{zz}$$

とヤング (Young) 率を定義して

$$C_{11} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (\text{付-5})$$

$$C_{12} = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = C_{11} \frac{\nu}{1-\nu} \quad (\text{付-6})$$

と表わすことができる。

ここで、基板が歪まないと仮定して、エピタキシャル層が基板とコヒーレント (coherent), つまり、エピタキシャル層が完全にエラスティック (elastic) な場合を考える。この時、

$$\left( \begin{array}{l} X_x = Y_y \\ Z_z = Y_z = Z_x = X_y = 0 \\ e_{xx} = e_{yy} = -f, \quad e_{zz} = \frac{\frac{1}{a_q} - a_q}{a_q} \\ e_{yz} = e_{zx} = e_{xy} = 0 \end{array} \right.$$

式 (付-1) より

$$0 = 2C_{12}(-f) + C_{11}e_{zz}$$

$$\therefore f = \frac{C_{11}}{2C_{12}} e_{zz} = \frac{1-\nu}{2\nu} e_{zz} \quad (\text{付-7})$$

格子不整合  $f$  は

$$f = \frac{a_q - a_b}{a_b}$$

と定義されるので

$$f = \frac{\frac{1}{a_q} - a_b}{a_b} \cong e_{zz} + f$$

式 (付-7) を使って

$$f = \frac{1-\nu}{1+\nu} f_1 \quad (\text{付-8})$$

の関係が求められる。

# 研究発表リスト

\* 印は本研究に特に関連したもの

## A. 学術論文雑誌

- (1) K.Oe, Y.Toyoshima, and H.Nagai, " A reversible optical transition in Se-Ge and P-Se-Ge glasses ", J. Non-Cryst. Solids, vol. 20, pp.405-411, 1976.
- \* (2) K.Oe, H.Kano, S.Ando, and K.Sugiyama, " GaInAsP/InP Optical Sources for 1.2 ~ 1.4  $\mu$ m Wavelength Region ", Review of the ECL, vol. 27, pp. 569-585, 1979.
- \* (3) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, " GaInAsP/InP planar stripe lasers prepared by using sputtered SiO<sub>2</sub> film as a Zn-diffusion mask ", J.Appl. Phys., vol. 51, pp.43-49, 1980.
- \* (4) K.Oe and K.Sugiyama, " GaInAsP/InP double-heterostructure lasers ", Czechoslovak Journal of Physics, vol. B30, pp.345-354, 1980.
- \* (5) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, " Lasing characteristics of GaInAsP/InP narrow planar stripe lasers ", J. Appl. Phys., vol. 51, pp.3541-3544, 1980.

## B. 学術論文雑誌 (Letters 関係)

- (1) T.Ota, M.Yamaguchi, Y.Mizushima, T.Urisu, H.Kojima, and K.Oe, " In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As junction lasers ", Japan.J.Appl.Phys., vol.14, pp.1073-1074, 1975.
- (2) T.Ota, K.Oe, and M.Yamaguchi, " Determination of electron diffusion length from photoluminescence measurements in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As junctions ", J. Appl. Phys., vol. 46, pp.3674-3675, 1975.
- \* (3) K.Oe and K.Sugiyama, " GaInAsP-InP double-heterostructure lasers prepared by a new LPE apparatus," Japan.J. Appl. Phys., vol. 15, pp.2003-2004, 1976.
- (4) K.Sugiyama and K.Oe, " Phase diagram of the GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> system ", Japan. J. Appl. Phys. vol. 16, pp.197-198, 1977.
- \* (5) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, 1.3  $\mu$ m cw operation of GaInAsP/InP DH

- diode lasers at room temperature ", Japan. J. Appl. Phys., vol. 16, pp. 1273-1274, 1977.
- \* (6) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, " Surface Emitting LED's for the 1.2 ~ 1.3  $\mu\text{m}$  wavelength with GaInAsP/InP double heterostructures ", Japan. J. Appl. Phys., vol. 16, pp.1693 - 1694, 1977.
  - \* (7) A.Kawana, M. Kawachi, T.Miyashita, M. Saruwatari, K. Asatani, J.Yamada, and K.Oe, " Pulse broadening in long-span single-mode fibers around a material-dispersion-free wavelength ", Optic Letters, vol. 2, pp.106 - 108, 1978.
  - \* (8) K.Oe and K.Sugiyama, " Orientation effects in the LPE growth of GaInAsP quaternary alloys ", Appl. Phys. Lett., vol 33, pp.449 - 451, 1978.
  - \* (9) H. Kano, K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, " Buried stripe GaInAsP/InP DH laser prepared by using meltback method ", Japan. J. Appl. Phys., vol. 17, pp.1887 - 1888, 1978.
  - \* (10) K.Oe, Y. Shinoda, and K. Sugiyama, " Lattice deformations and misfit dislocations in GaInAsP/InP double heterostructure layers ", Appl. Phys. Lett., vol. 33, pp.962 - 964, 1978.
  - \* (11) T.Tsubaki, S.Ando, K.Oe, and K.Sugiyama, " Surface damage in InP induced during SiO<sub>2</sub> deposition by rf sputtering ", Japan. J. Appl. Phys., vol. 18, pp.1191 - 1192, 1979.
  - (12) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, " RHEED study of InSb films grown by molecular beam epitaxy ", Japan. J. Appl. Phys., vol. 19, pp.L417 - L420, 1980.

#### C. 国際会議発表

- \* (1) K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, " CW lasers and surface emitting LED's for the 1.2 - 1.3  $\mu\text{m}$  wavelength region with GaInAsP/InP double-heterostructures", Integrated Optics and Optical Fiber Communication (IOOC'77) Tokyo, Japan, 1977.
- \* (2) K.Oe " GaInAsP/InP planar stripe and buried stripe lasers ", Radiative Recombination and Related Phenomena in III-V Compound Semiconductors

(RECON'79), Prague, Czechoslovakia, 1979, (Invited).

#### D. 研究会発表

- \* (1) 尾江, 篠田, 杉山 “GaInAsP/InP DHレーザ” 応用電子物性分科会研究例会  
1977年11月
- \* (2) 中川, 伊藤, 相田, 竹本, 首藤, 石原, 大森, 尾江 “グレーデッド形光ケーブルによる  
1.2 ~ 1.6  $\mu\text{m}$  帯光伝送実験” 電子通信学会 通信方式研究会 1979年4月

#### E. 学会講演

- (1) 太田, 宇理須, 山口, 小島, 尾江, 永井, 野口 “ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ダイオードの発光特性  
とレージング” 昭和50年春 応用物理学会
- (2) 山口, 小島, 宇理須, 太田, 尾江 “ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  のTe, Zn添加成長” 昭和50年春  
応用物理学会
- (3) 永井, 野口, 尾江 “ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  の液相エピタキシャル成長” 昭和50年春  
応用物理学会
- (4) 尾江, 豊島, 越智, 永井 “Se-Ge系ガラスの性質と応用” 昭和50年秋  
応用物理学会
- (5) 尾江, 杉山 “GaInAsPの液相エピタキシャル成長” 昭和51年春 応用物理学会
- \* (6) 尾江, 杉山 “GaInAsP/InP DH構造半導体レーザ” 昭和51年秋 応用物理学会
- \* (7) 尾江, 杉山 “GaInAsPの液相エピタキシャル成長(II)” 昭和51年秋 応用物理学会
- (8) 杉山, 尾江, 小島 “AlGaAsSbの液相エピタキシャル成長” 昭和51年秋  
応用物理学会
- \* (9) 尾江, 杉山 “GaInAsP/InP DH構造半導体レーザ(II)” 昭和52年春 応用物理学会
- \* (10) 尾江, 安藤, 杉山 “GaInAsP/InP 裏面放射型発光ダイオード” 昭和52年秋  
応用物理学会
- \* (11) 篠田, 尾江, 杉山 “GaInAsP/InP DHレーザ用エピタキシャルウエーハの評価”  
昭和52年秋 応用物理学会
- \* (12) 尾江, 篠田, 杉山 “GaInAsP/InPの格子不整合とMisfit転位” 昭和53年春  
応用物理学会
- \* (13) 加納, 尾江, 安藤, 杉山 “埋め込み型GaInAsP/InPレーザ” 昭和53年春

応用物理学会

- \* (14) 尾江, 杉山 “ GaInAsP / InP DH ウェーハの格子変形 ” 昭和53年秋 応用物理学会
- \* (15) 尾江, 安藤, 杉山 “ GaInAsP / InP プレーナ・ストライプ・レーザ特性のストライプ幅依存性 ” 昭和54年春 応用物理学会
- \* (16) 椿, 安藤, 尾江, 杉山 “ SiO<sub>2</sub> スパッタ時に生じる InP 中の格子欠陥 ” 昭和54年春 応用物理学会
- (17) 岩村, 久保寺, 大塚, 尾江 “ 光アイソレータによる半導体レーザ反射誘起雑音の除去 ” 昭和55年春 電子通信学会
- (18) 尾江, 安藤, 杉山 “ MBE InSb 薄膜の RHEED 観察 ” 昭和55年秋 応用物理学会
- (19) 尾江, 安藤, 杉山 “ InSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 薄膜の MBE 成長 ” 昭和55年秋 応用物理学会
- (20) 尾江, 安藤, 杉山 “ MBE 成長 InSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 薄膜の性質 ” 昭和56年春 応用物理学会



